

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003688

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-072478
Filing date: 15 March 2004 (15.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月15日
Date of Application:

出願番号 特願2004-072478
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-072478]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314207
【提出日】 平成16年 3月15日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G02B 5/30
G02F 1/13

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 大軽 郁子

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 深川 伸隆

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 柳 輝一

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 川本 博之

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

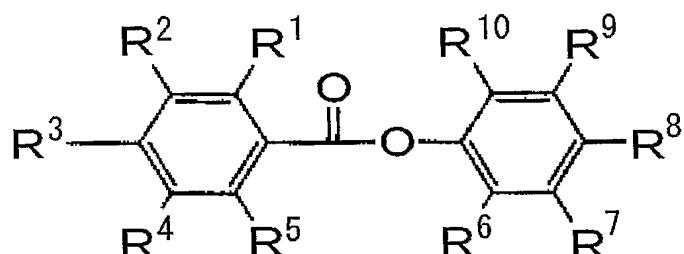
【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

セルロースアシレート100質量部に対して、下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

【化1】

一般式(I)



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹、R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。R⁸は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキカルボニル基、炭素数2～12のアシリルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【請求項2】

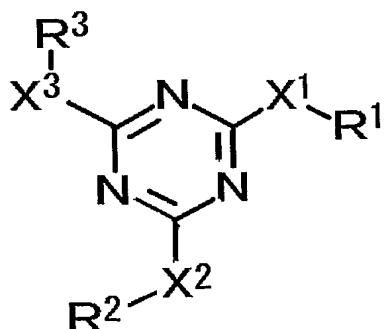
セルロースアシレート100質量部に対して、1,3,5-トリアジン環を有する化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項3】

前記1,3,5-トリアジン環を有する化合物が、一般式(II)で表されることを特徴とする請求項2に記載の光学フィルム。

【化2】

一般式(II)



(式中、X¹は、単結合、-NR⁴-、-O-または-S-をあらわす。X²は、単結合、-NR⁵-、-O-または-S-をあらわす。X³は、単結合、-NR⁶-、-O-または-S-をあらわす。R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわす。R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわす。)

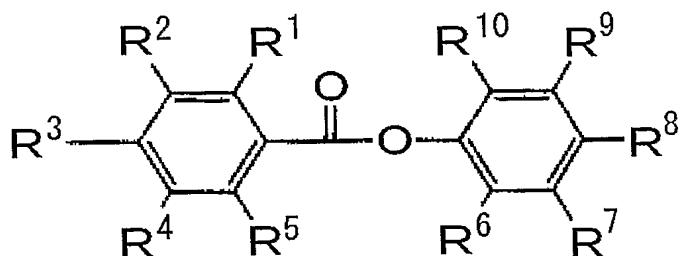
【請求項4】

セルロースアシレート100質量部に対して、下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、1,3,5-トリアジン環を有する

化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

【化3】

一般式 (I)



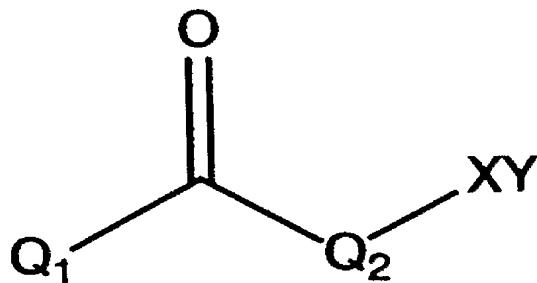
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。R⁸は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【請求項5】

紫外線吸収剤が一般式 (III) で示されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【化4】

一般式 (III)



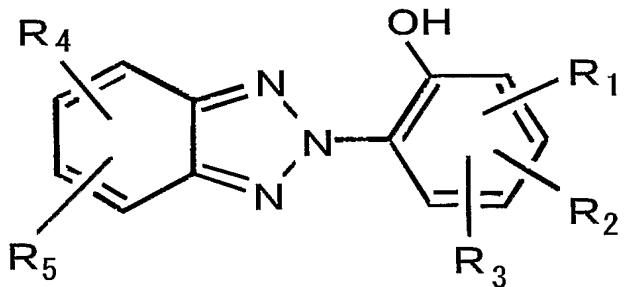
(式中、Q₁およびQ₂はそれぞれ独立に芳香族環を表す。Xは置換基を表し、Yは酸素原子または硫黄原子、窒素原子を表す。XYは水素原子であっても良い。)

【請求項6】

紫外線吸収剤が一般式 (IV) で示されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【化5】

一般式(IV)



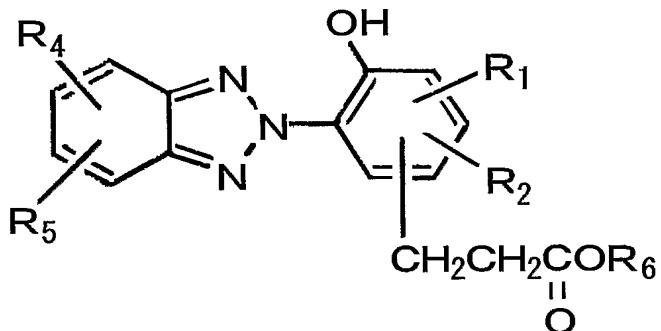
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₁、R₂、およびR₃の少なくとも1つは総炭素数10～20の無置換の分岐または直鎖のアルキル基である。)

【請求項7】

一般式(V)で示される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【化6】

一般式(V)



(式中、R₁、R₂、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₆は分岐のアルキル基である。)

【請求項8】

前記一般式(IV)におけるR₄、およびR₅のうち少なくとも1つの置換基がハロゲン原子である紫外線吸収剤と、R₄、およびR₅の置換基のいずれもがハロゲン原子でない紫外線吸収剤が含有され、ハロゲン原子を有する紫外線吸収剤：ハロゲン原子を有しない紫外線吸収剤が質量比で、20：80～80：20の範囲であることを特徴とする請求項6記載の光学フィルム。

【請求項9】

下記数式(I)で定義されるReレターデーション値が20乃至200nmであり、下記数式(II)で定義されるRthレターデーション値が70乃至400nmであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルム。

$$\text{数式(I)} : R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{数式(II)} : R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、n_xは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；n_yは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；n_zは、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、

フィルムの厚さである]。

【請求項 10】

R_eレターデーション値とR_{t h}レターデーション値との比（R_e/R_{t h}比）が0.1乃至0.8であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 11】

膜厚が40μm～120μmの一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 12】

380nmにおける透過率が8%以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 13】

紫外線吸収剤がベンゾフェノン系化合物であり、分配係数が3.0以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、9、10、11または12に記載の光学フィルム。

【請求項 14】

紫外線吸収剤がベンゾフェノン系化合物であり、凝固点が20℃以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、9、10、11、12または13に記載の光学フィルム。

【請求項 15】

紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物であり、分配係数が9.2以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、6、7、8、9、10、11または12に記載の光学フィルム。

【請求項 16】

紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物であり、凝固点が20℃未満であることを特徴とする請求項1、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12または15に記載の光学フィルム。

【請求項 17】

表面エネルギーが55乃至75mN/mであるセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 18】

3乃至100%の延伸倍率で延伸したセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 19】

セルロースアシレートが、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートであり、延伸倍率1%あたりのR_e/R_{t h}変化量が0.01乃至0.1であることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 20】

フィルムの残留溶剤量が2%乃至50%の状態で長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸し、該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交する方向にあることを特徴とする請求項1～19のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項 21】

セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、2位のアシル基の置換度をDS2、3位のアシル基の置換度をDS3、6位のアシル基の置換度をDS6とする時、下記式(III)及び(IV)を満たすことを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の光学フィルム。

$$(III) \quad 2.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 3.0$$

$$(IV) \quad DS_6 / (DS_2 + DS_3 + DS_6) \geq 0.320$$

【請求項 22】

セルロースアシレートが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3～2

2のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aおよび炭素原子数が3～22のアシル基の置換度Bが、下記式（V）を満たすことを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の光学フィルム。

$$\text{式 (V)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

【請求項23】

炭素原子数が3～22のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする請求項22に記載の光学フィルム。

【請求項24】

請求項1～23のいずれか1項に記載の光学フィルムからなることを特徴とする光学補償シート。

【請求項25】

偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、請求項24記載の光学補償シートであることを特徴とする偏光板。

【請求項26】

偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が請求項24記載の光学補償シートであり、該光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも光散乱層と低屈折率層からなる鏡面反射率2.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする偏光板。

【請求項27】

偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が請求項24記載の光学補償シートであり、該光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順に積層されてなる鏡面反射率0.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする偏光板。

【請求項28】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、請求項24記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項29】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、請求項24記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

【請求項30】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルとバックライト側の偏光板との間に、請求項24に記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学補償シート、偏光板および液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学補償シート、偏光板および液晶表示装置に関し、詳しくは一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなる光学補償シートおよびそれを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースフィルム中でも、セルロースアセテートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、セルロールアセテートフィルムは、従来、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板などに用いることが普通であった。

しかし近年、光学的異方性が要求される用途（例えば光学補償シート）にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが要求され、それに対応した技術が提案されている（例えば特許文献1）。該公開発明ではセルローストリニアセテートで高いレターデーション値を実現するために、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物、中でも1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を添加し、延伸処理を行っている。

一般にセルローストリニアセテートは延伸しにくい高分子素材であり、複屈折率を大きくすることは困難であることが知られているが、上記特許文献1では添加剤を延伸処理で同時に配向させることにより複屈折率を大きくすることを可能にし、高いレターデーション値を実現している。このフィルムは偏光板の保護フィルムを兼ねることができるために、安価で薄膜な液晶表示装置を提供することができる利点がある。

【0003】

近年、液晶表示装置の軽量化、製造コスト低減のために液晶セルの薄膜化が必須となっている。そのために光学補償シートに必要とされる光学性能はより高いReレターデーション値であって、より低いRthレターデーション値であるフィルムが必要となってきている。

しかしながら、本発明者が特許文献1で開示された方法で鋭意検討した結果、該手法では、高いRe値を実現させようとするとRth値も増加してしまい、より高いRe値とより低いRth値の実現が困難であった。特許文献1以外にもVA用位相差フィルムの光学性能についての技術を開示している特許文献、例えば特許文献2があるが、Re値とRth値を両立する方法については明示されていなかった。

【0004】

また、前述のように、セルロースエスチルフィルムは偏光板保護膜を兼ねた光学補償シートとしても使用されるようになったが、高精細化に伴い、セルロースエスチルフィルムの面品質に対する要求が厳しくなっている。

【0005】

セルロースアセテートフィルムを液晶ディスプレーの偏光板保護膜を兼ねた光学補償シートとして使用するには、特にフィルム表面の滑り性（耐傷性）が要求される。即ち、偏光膜と上記フィルムを用いて偏光板を作成する際には、フィルムの鹼化処理（親水化処理）、偏光膜とフィルムの接着剤による接着工程、さらにこれらの工程を行うための搬送作業などが行われる。そして、フィルム表面の耐傷性が十分でない場合は、上記作業中にフィルム表面に傷がつき、このようなフィルムを用いた偏光板が組み込まれた液晶ディスプレーは、致命的な表示欠陥を示す。

【0006】

セルロースアセテートのフィルムは、例えば、結合酢酸量（酢化度）60～62%のセルローストリニアセテートを可塑剤と共にメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤に溶解したドープを、連続的に回転するドラムまたは移動するバンド（支持体）上に流延し、

次いで溶剤を蒸発させることからなる溶液製膜法により得ることができる。そして、耐傷性の向上のために、従来から使用されている二酸化珪素を、溶剤又は溶剤とセルローストリニアセテートとの混合溶液に分散し、得られた分散液を上記ドープと混合し、この混合液を流延、乾燥することによりセルローストリニアセテートのフィルムを作製していた。これにより、フィルム表面に凹凸を形成して、滑り性を付与していた。

【0007】

しかしながら、上記滑り性を向上させるためにマット剤として二酸化珪素を使用した場合、フィルム中に大きな凝集物が発生し、フィルムの透明性を低下させる問題があった。

【特許文献1】 欧州特許出願公開0911656A2号明細書

【特許文献2】 特開2001-116926号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、セルロースアシレートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償する、光学性能、及び透明性に優れた光学補償シートを提供することである。

本発明の別の目的は、構成要素の数を増加することなく、偏光板に液晶表示装置に最適な光学補償機能が追加された偏光板を提供することである。

本発明のさらなる別の目的は、面状の優れたセルロースアシレートフィルムによって光学的に補償された液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

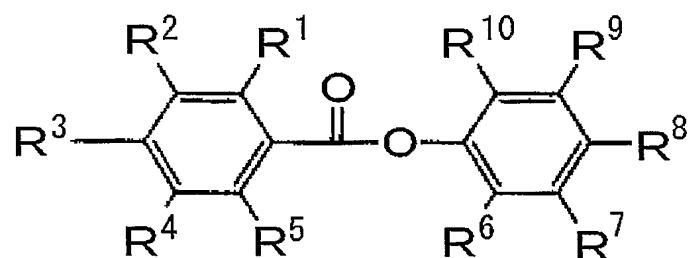
本発明の目的は、下記1)～23)の光学フィルム、下記24)の光学補償シート、下記25)～27)の偏光板および下記28)～30)の液晶表示装置により達成される。

1) セルロースアシレート100質量部に対して、下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

【0010】

【化1】

一般式(I)



【0011】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。R⁸は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキカルボニル基、炭素数2～12のアシリルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

2) セルロースアシレート100質量部に対して、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

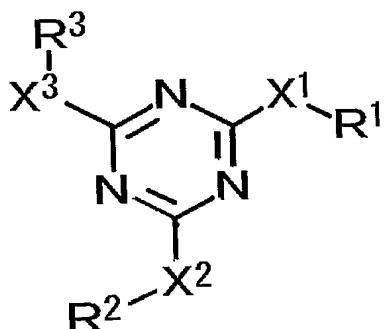
3) 前記1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物が、一般式(II)で表されることを

特徴とする 2) 項に記載の光学フィルム。

【0012】

【化2】

一般式(II)



【0013】

(式中、 X^1 は、単結合、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわす。 X^2 は、単結合、 $-\text{NR}^6-$ 、 $-O-$ ま
、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわす。 X^3 は、単結合、 $-\text{NR}^6-$ 、 $-O-$ ま
たは $-S-$ をあらわす。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケ
ニル基、アリール基または複素環基をあらわす。 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立
に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわす。)

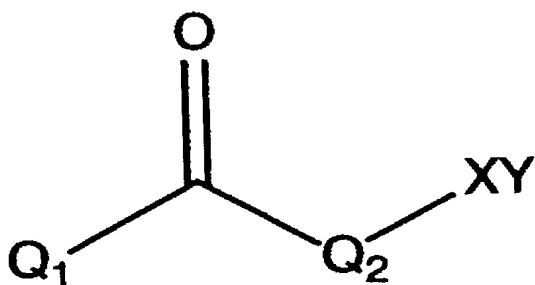
4) セルロースアシレート 100 質量部に対して、上記一般式 (I) で示される化合物
の少なくとも一種を 0.01 乃至 20 質量部含み、かつ、1, 3, 5-トリアジン環を有
する化合物の少なくとも一種を 0.01 乃至 20 質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少な
くとも一種を 0.1 乃至 20 質量部含有することを特徴とする光学フィルム。

5) 紫外線吸収剤が一般式 (III) で示されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれ
か 1 項に記載の光学フィルム。

【0014】

【化3】

一般式 (III)



【0015】

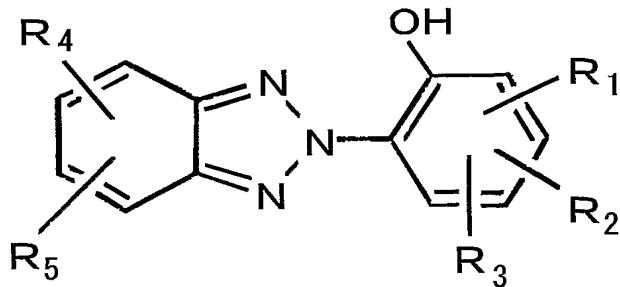
(式中、 Q_1 および Q_2 はそれぞれ独立に芳香族環を表す。 X は置換基を表し、 Y は酸素
原子または硫黄原子、窒素原子を表す。 XY は水素原子であっても良い。)

6) 紫外線吸収剤が一般式 (IV) で示されることを特徴とする 1) ~ 4) のいずれか 1
項に記載の光学フィルム。

【0016】

【化4】

一般式(IV)



【0017】

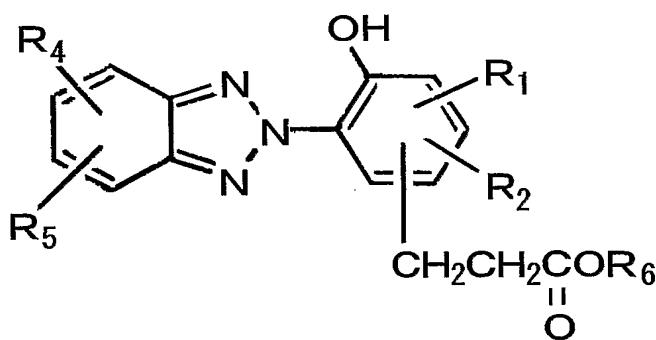
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₁、R₂、およびR₃の少なくとも1つは総炭素数10～20の無置換の分岐または直鎖のアルキル基である。)

7) 一般式(V)で示される紫外線吸収剤を含有することを特徴とする1)～4)のいずれか1項に項記載の光学フィルム。

【0018】

【化5】

一般式(V)



【0019】

(式中、R₁、R₂、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₆は分岐のアルキル基である。)

8) 前記一般式(IV)におけるR₄、およびR₅のうち少なくとも1つの置換基がハロゲン原子である紫外線吸収剤と、R₄、およびR₅の置換基のいずれもがハロゲン原子でない紫外線吸収剤が含有され、ハロゲン原子を有する紫外線吸収剤：ハロゲン原子を有しない紫外線吸収剤が質量比で、20:80～80:20の範囲であることを特徴とする4)項記載の光学フィルム。

9) 下記式(I)で定義されるR_eレターデーション値が20乃至200nmであり、下記式(II)で定義されるR_{th}レターデーション値が70乃至400nmであることを特徴とする1)～8)のいずれか1項に記載の光学フィルム。

$$\text{式(I)} : R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式(II)} : R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

[式中、n_xは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；n_yは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；n_zは、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、

フィルムの厚さである]。

10) R_e レターデーション値と R_{th} レターデーション値との比 (R_e/R_{th} 比) が 0.1 乃至 0.8 であることを特徴とする 1) ~ 9) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

11) 膜厚が $40 \mu m$ ~ $120 \mu m$ の一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなることを特徴とする 1) ~ 10) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

12) $380 nm$ における透過率が 8 % 以下であることを特徴とする 1) ~ 11) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

13) 紫外線吸収剤がベンゾフェノン系化合物であり、分配係数が 3.0 以上であることを特徴とする 1) 、 2) 、 3) 、 4) 、 5) 、 9) 、 10) 、 11) または 12) 項に記載の光学フィルム。

14) 紫外線吸収剤がベンゾフェノン系化合物であり、凝固点が $20^\circ C$ 以上であることを特徴とする 1) 、 2) 、 3) 、 4) 、 5) 、 9) 、 10) 、 11) 、 12) または 13) 項に記載の光学フィルム。

15) 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物であり、分配係数が 9.2 以上であることを特徴とする 1) 、 2) 、 3) 、 4) 、 6) 、 7) 、 8) 、 9) 、 10) 、 11) または 12) 項に記載の光学フィルム。

16) 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系化合物であり、凝固点が $20^\circ C$ 未満であることを特徴とする 1) 、 2) 、 3) 、 4) 、 6) 、 7) 、 8) 、 9) 、 10) 、 11) 、 12) または 15) 項に記載の光学フィルム。

17) 表面エネルギーが 5.5 乃至 $75 mN/m$ であるセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする 1) ~ 16) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

18) 3 乃至 100 % の延伸倍率で延伸したセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする 1) ~ 17) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

19) セルロースアシレートが、酢化度が 5.9.0 乃至 6.1.5 % であるセルロースアセテートであり、延伸倍率 1 %あたりの R_e/R_{th} 変化量が 0.01 乃至 0.1 であることを特徴とする 1) ~ 18) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

20) フィルムの残留溶剤量が 2 % 乃至 50 % の状態で長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸し、該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交する方向にあることを特徴とする 1) ~ 19) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

21) セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基を炭素原子数が 2 以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、2位のアシル基の置換度を DS 2 、 3 位のアシル基の置換度を DS 3 、 6 位のアシル基の置換度を DS 6 とする時、下記式 (III) 及び (IV) を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

$$(III) \quad 2.0 \leq DS_2 + DS_3 + DS_6 \leq 3.0$$

$$(IV) \quad DS_6 / (DS_2 + DS_3 + DS_6) \geq 0.320$$

22) セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が 3 ~ 22 のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度 A および炭素原子数が 3 ~ 22 のアシル基の置換度 B が、下記式 (V) を満たすことを特徴とする 1) ~ 21) のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

$$\text{式 (V)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

23) 炭素原子数が 3 ~ 22 のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする 22) 項に記載の光学フィルム。

24) 1) ~ 23) のいずれか 1 項に記載の光学フィルムからなることを特徴とする光学補償シート。

25) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、24) 項に記載の光学補償シートであることを特徴とする偏光板。

26) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が24) 項に記載の光学補償シートであり、該光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも光散乱層と低屈折率層からなる鏡面反射率2.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする偏光板。

27) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が24) 項に記載の光学補償シートであり、該光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順に積層される鏡面反射率0.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする偏光板。

28) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、24) 項に記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

29) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、24) 項に記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

30) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルとバックライト側の偏光板との間に、24) 項に記載の光学補償シートが配置されており、該光学補償シートの遅相軸と光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

【0020】

本発明で光学フィルムとは、光学機能をもったフィルムのことを示し、例えば、反射防止、選択反射、光位相変換、光学補償といった光学機能をもつ層を一つ或いはそれ以上有するフィルムが挙げられる。

【発明の効果】

【0021】

本発明では、セルロースアシレート100質量部に対して、一般式(I)で示される化合物あるいは、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.01乃至10質量部含有させることによって、透明性に優れ、液晶セルを光学的に補償するために充分な光学的異方性を有する光学フィルム、および一枚の当該光学フィルムのみからなる光学補償シートを得ることができる。また、紫外線吸収剤を添加することで高Re値を保ちつつ、Rth値だけを低下させることができる。また、マット剤の凝集を防止し、透明性に優れた光学補償フィルムを得ることができた。

偏光板の保護膜は、一般にセルロースアセテートフィルムからなるが、本発明の光学フィルムを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することができる。

本発明の光学補償シートおよび本発明の光学補償シートを保護膜として用いた偏光板は、VAモードおよびOCBモードの液晶表示装置に、特に有利に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

[フィルムのレターデーション]

本発明では、セルロースアシレートを含有する光学フィルム(以下、単に「セルロースアシレートフィルム」とも言う)のReレターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

式(I) : $Re = (n_x - n_y) \times d$

式(II) : $Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

式 (I) および (II) において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率である。

式 (I) および (II) において、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率である。

式 (II)において n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率である。

式 (II)において、 n は、ノイルムの厚さの方向の屈折率である。

〔00231〕

【0023】
本発明では、セルロースアシレートフィルムのReレターデーション値を好ましくは20乃至200 nmに、そしてRthレターデーション値を好ましくは70乃至400 nmに調節する。また、本発明ではRe/Rth比を好ましくは0.1乃至0.8に調節する。さらに好ましくは、Reレターデーション値を30乃至70 nmに、Rthレターデーション値を90乃至200 nm、そしてRe/Rth比を0.25乃至0.6に調節する。これらの調整は棒状化合物の種類、添加量および円盤状化合物の種類、添加量、および延伸倍率により行うことが出来る。

延伸倍率により行うことか出来ます。本発明においては、延伸倍率1%あたりの R_e/R_{th} の変化量は、延伸することが可能である。ここで、延伸倍率1%あたりの R_e/R_{th} の変化量は、延伸倍率5%以上の少なくとも3点の延伸倍率に対する R_e/R_{th} 比を一次近似した時の傾きから求めることができます。

[0024]

【0024】 なお、セルロースアシレートフィルムの複屈折率 ($n_x - n_y$) は、0.0002乃至0.0009であることが好ましく、0.00025乃至0.0009が更に好ましく、0.00035乃至0.0009であることが最も好ましい。また、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.0006乃至0.005であることが好ましく、0.0008乃至0.005であることが更に好ましく、0.0012乃至0.005であることが最も好ましい。

[0025]

「カルロ＝スアシレートフィルム】

◦ [0.0261]

【0026】 該セルロースアシレートフィルムのアシル基は、特に制限は無いが、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基を用いることが好ましく、特にアセチル基が好ましい。全アシル基の置換度は1.5乃至3.0が好ましく、2.7乃至3.0がさらに好ましく、2.8乃至2.95が特に好ましい。本明細書において、アシル基の置換度とは、ASTM D-817に従って算出した値である。

[00271]

アシル基がアセチル基であることが最も好ましく、アシル基がアセチル基であるセルロースアセテートを用いる場合には、酢化度が 59.0 乃至 62.5 % が好ましく、59.0 乃至 61.5 % がさらに好ましい。酢化度がこの範囲にあると、流延時の搬送テンションによって R_e が所望の値より大きくなることもなく、面内ばらつきも少なく、温湿度によってレターデーション値の変化も少ない。

6位のアシル基の置換度は、 R_e 、 R_{th} のばらつきを抑制する観点から、0.9以上

が好ましい。

【0028】

また、セルロースの水酸基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムにおいて、2位のアシル基の置換度をDS2、3位のアシル基の置換度をDS3、6位のアシル基の置換度をDS6とする時、下記式(III)及び(IV)を満たすことが好ましい。

$$(III) \quad 2.0 \leq DS2 + DS3 + DS6 \leq 3.0$$

$$(IV) \quad DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) \geq 0.320$$

【0029】

また、セルロースアシレートが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3～22のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aおよび炭素原子数が3～22のアシル基の置換度Bが、下記式(V)を満たすことが好ましい。

$$\text{式 (V)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

【0030】

[レターデーション制御剤]

本発明では、一般式(I)で示される化合物あるいは、1,3,5トリアジン環を有する化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部をセルロースアシレート100質量部に対し添加する。一般式(I)で示される化合物あるいは、1,3,5トリアジン環を有する化合物はセルロースアシレート100質量部に対し0.1乃至20質量部添加することがさらに好ましく、0.5乃至20質量部添加することが特に好ましい。一般式(I)で示される化合物、および1,3,5トリアジン環を有する化合物は共に、セルアシレートフィルムのレターデーション上昇剤として機能できる。

ここで、1,3,5トリアジン環を有する化合物としては、特に特開2001-166144号公報に記載の化合物を用いることが好ましい。

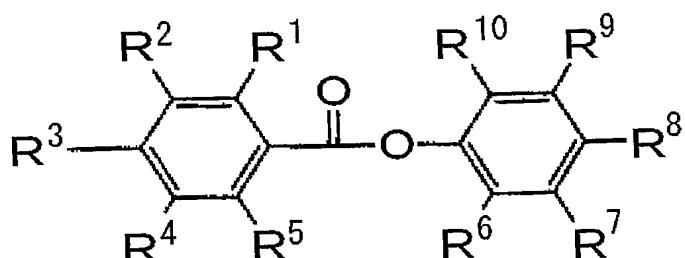
【0031】

以下に、一般式(I)で表される化合物について詳細に説明する。

【0032】

【化6】

一般式(I)



【0033】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。R⁸は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【0034】

一般式(I)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。好ま

しくは R^1 、 R^3 または R^5 のうちの 1 つが電子供与性基であり、 R^3 が電子供与性基であることがより好ましい。

電子供与性基とはHammetの σ p値が0以下のものを表し、Chem. Rev., 91, 165 (1991) 記載のHammetの σ p値が0以下のものが好ましく適用でき、より好ましくは-0.85~0のものが用いられる。例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

水酸基などが挙げられる。電子供与性基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6特に好ましくは炭素数1～4である。）である。

[0035]

R¹として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭基、炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～4）であり、最も好ましくはメトキシ基である。

[0036]

R^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4、より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

[0037]

R^3 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）である。最も好ましくはn-プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基である。

〔0038〕

R⁴として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）であり、特に好ましくは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

[0039]

R^5 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、 R^5 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素り、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくはメチル基である。）、アルコ原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6特に好ましくは炭素数1～4）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

[0 0 4 0]

R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰として好ましくは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。

[0 0 4 1]

ノ基またはハロゲン原子を表し、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。

R^8 として好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12アリールオキシ基であり、より好ましくは、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基であり、更に好ましくは炭素数1～12のアルシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基である。) であり、特に好ましくは、メトキシ素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4である。) であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基である。

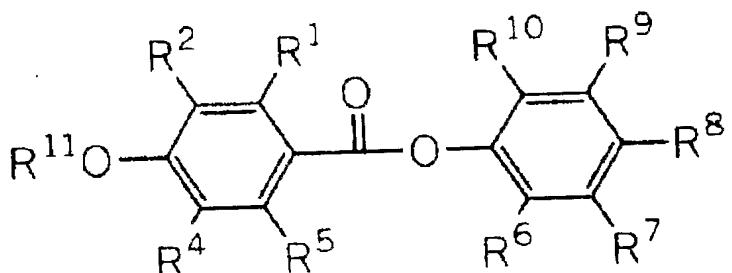
【0042】

一般式(I)のうちより好ましくは下記一般式(1-A)である。

一般式(1-A)

【0043】

【化7】



【0044】

(式中、 $R^{1\ 1}$ はアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 および $R^{1\ 0}$ はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 R^8 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

一般式(1-A)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および $R^{1\ 0}$ はそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0045】

一般式(1-A)中、 $R^{1\ 1}$ は炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{1\ 1}$ で表されるアルキル基は直鎖でも分岐があってもよく、また更に置換基を有してもよいが、好ましくは炭素数1～12のアルキル基、より好ましくは炭素数1～8アルキル基、更に好ましくは炭素数1～6アルキル基、特に好ましくは炭素数1～4のアルキル基(例えば、メチルは炭素数1～6アルキル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる)を表す。

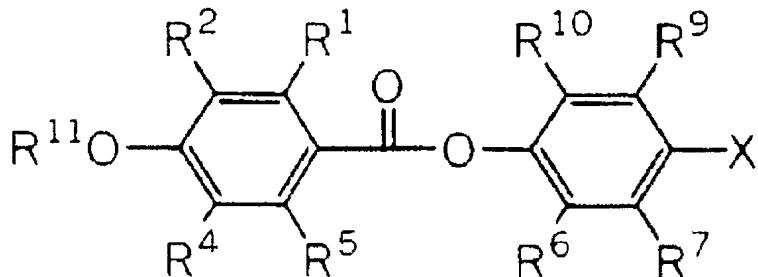
【0046】

一般式(I)のうちより好ましくは下記一般式(1-B)である。

一般式(1-B)

【0047】

【化8】



【0048】

(式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。R¹¹は炭素数1～12のアルキル基を表す。Xは炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシリアルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【0049】

一般式(1-B)中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、およびR¹⁰は一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式(1-B)中、R¹¹は一般式(1-A)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0050】

一般式(1-B)中、Xは炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシリアルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

R¹、R²、R⁴、およびR⁵がすべて水素原子の場合にはXとして好ましくはアルキル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4である。)であり、特に好ましくは、メトキシ基、メトキシ基、n-ブロポキシ基、iso-ブロポキシ基、n-ブトキシ基である。

【0051】

R¹、R²、R⁴、およびR⁵のうち少なくとも1つが置換基の場合にはXとして好ましくはアルキニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、であり、より好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6～12)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～12)であり、更に好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシフェニルである。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素2～12、より好ましくは炭素数2～6、更に好ましくは炭素数2～4、特に好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-ブロポキシカルボニルである。)、シアノ基であり、特に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブロポキシカルボニル基、シアノ基である。

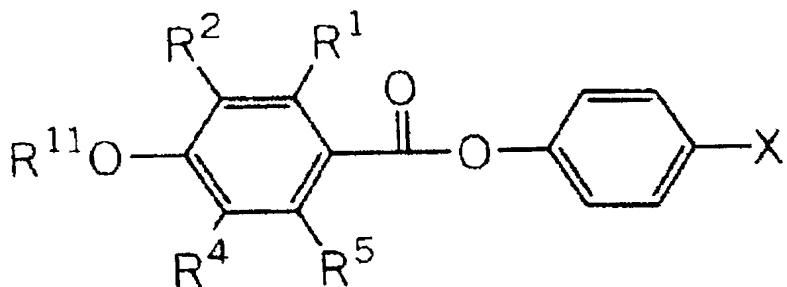
【0052】

一般式(I)のうち更に好ましくは下記一般式(1-C)である。

一般式(1-C)

【0053】

【化9】



【0054】

式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R¹¹およびXは一般式（1-B）におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

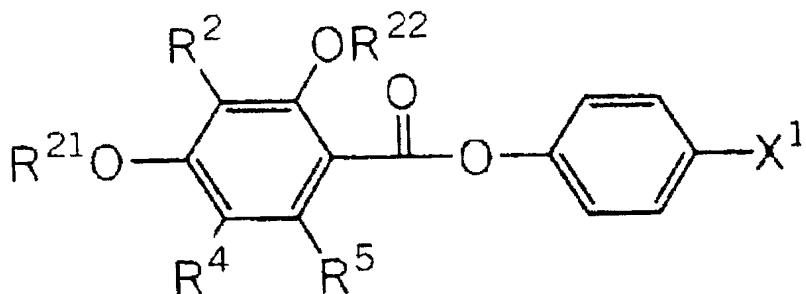
【0055】

一般式（I）で表される化合物の中でより好ましいのは下記一般式（1-D）で表される化合物である。

一般式（1-D）

【0056】

【化10】



【0057】

（式中、R²、R⁴およびR⁵は一般式（1-C）におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R²⁻¹、R²⁻²はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基である。X¹は炭素数6～12のアリール基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はシアノ基である。）

【0058】

R²⁻¹は炭素数1～4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基である。

R²⁻²は炭素数1～4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0059】

X¹は炭素数6～12のアリール基、炭素2～12アルコキシカルボニル基、又はシアノ基であり、好ましくは炭素数6～10のアリール基、炭素数2～6アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキル基、シフェニル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、シアノ基であり、更に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

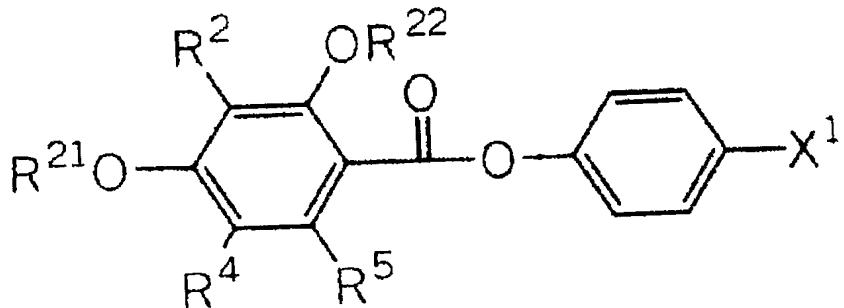
【0060】

一般式（I）のうち最も好ましくは下記一般式（1-E）である。

一般式（1-E）

【0061】

【化 1 1】



[0062]

(式中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式 (1-D) におけるそれらと同義であり、また
好ましい範囲も同様だが、いずれか 1 つは $-OR^{1-3}$ で表される基である (R^{1-3} は炭素
数 1 ~ 4 のアルキル基である)。 R^{2-1} 、 R^{2-2} 、および X^1 は一般式 (1-D) にお
けるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

[0063]

一般式 (1-E) 中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式 (1-D) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか 1 つは $-OR^{1-3}$ で表される基であり (R^{1-3} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)、好ましくは R^4 、および R^5 が $-OR^{1-3}$ で表される基であり、より好ましくは R^4 が $-OR^{1-3}$ で表される基である。 R^{1-3} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

〔0064〕

以下に前述の置換基Tについて説明する。

より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。）、シリル基（好ましくは、炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは、炭素数3～24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0065】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

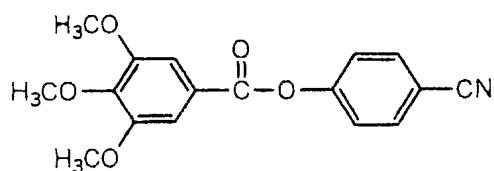
【0066】

以下に一般式（I）で表される化合物について具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

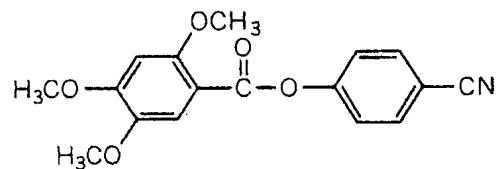
【0067】

【化12】

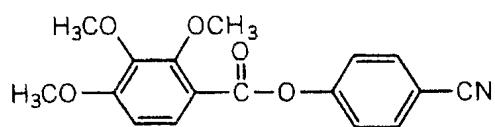
A-1



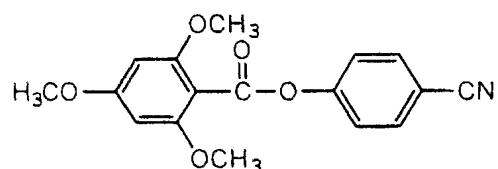
A-2



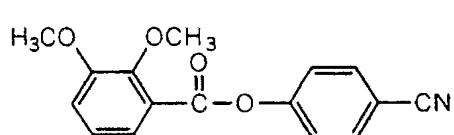
A-3



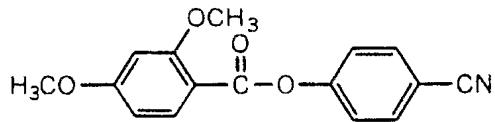
A-4



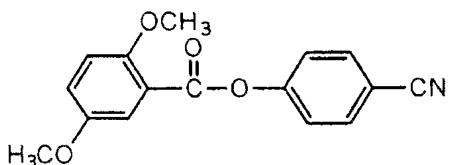
A-5



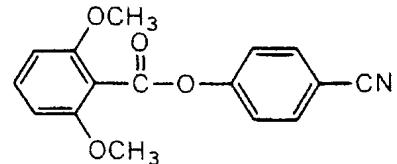
A-6



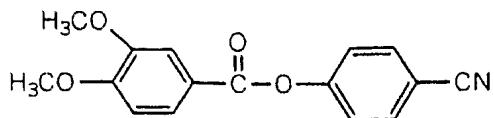
A-7



A-8



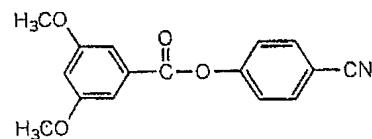
A-9



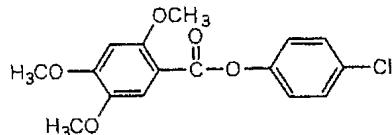
【0068】

【化13】

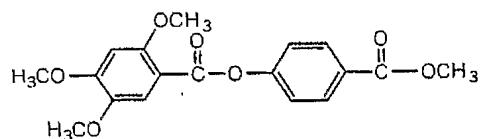
A-10



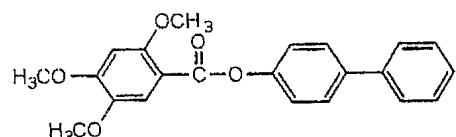
A-11



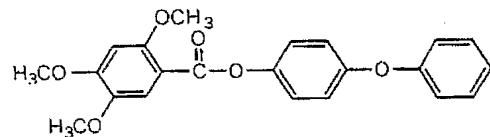
A-12



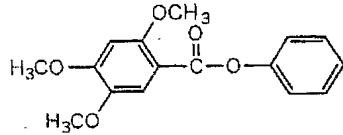
A-13



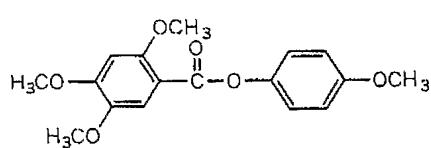
A-14



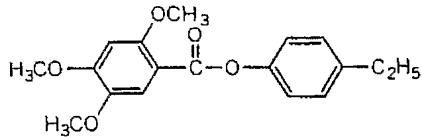
A-15



A-16

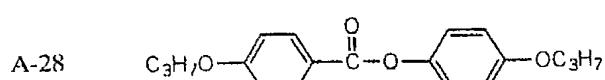
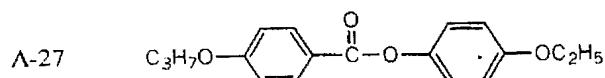
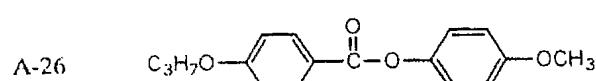
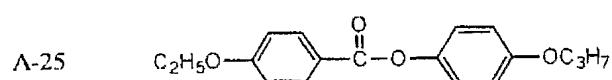
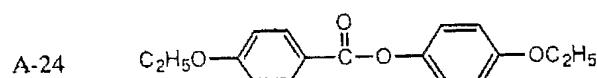
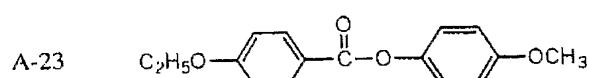
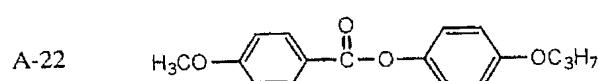
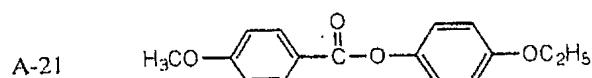
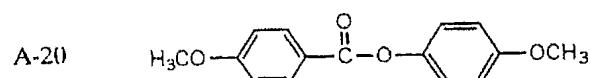
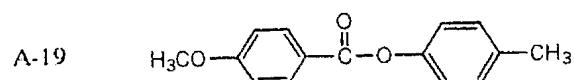
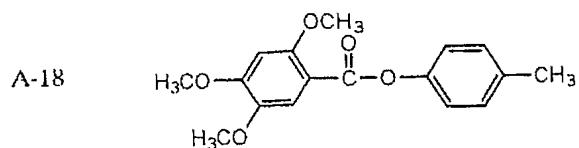


A-17



【0069】

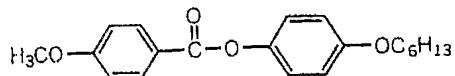
【化14】



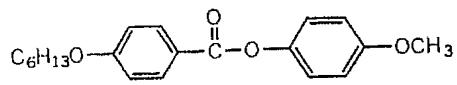
【0070】

【化15】

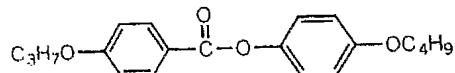
A-29



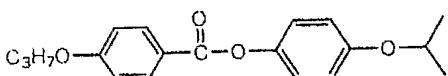
A-30



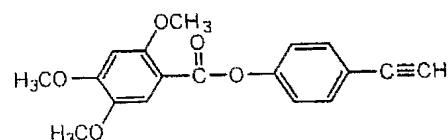
A-31



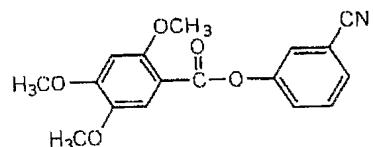
A-32



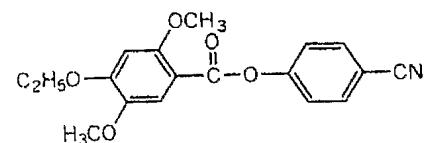
A-33



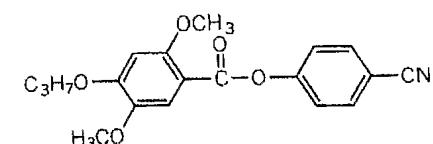
A-34



A-35



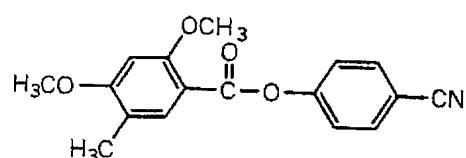
A-36



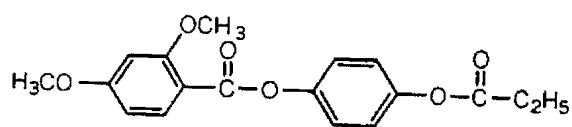
【0071】

【化16】

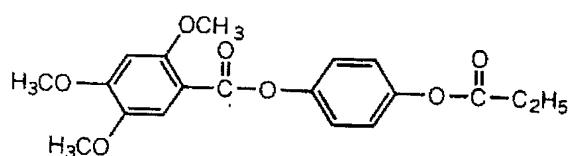
A-37



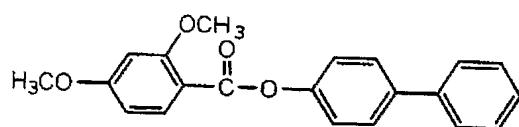
A-38



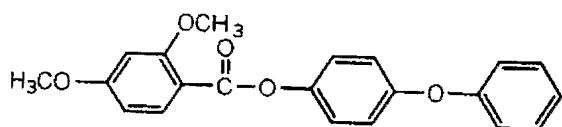
A-39



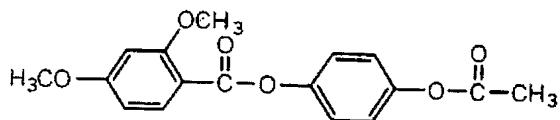
A-40



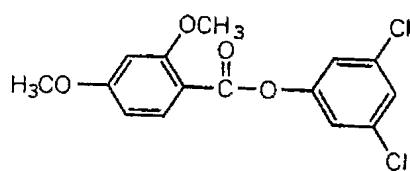
A-41



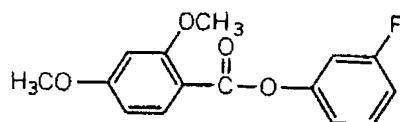
A-42



A-43



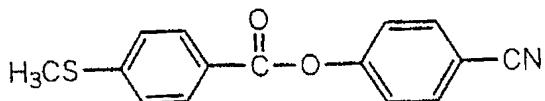
A-45



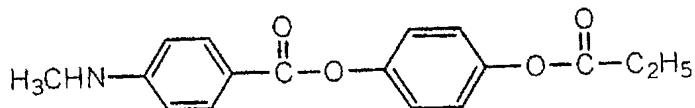
【0072】

【化17】

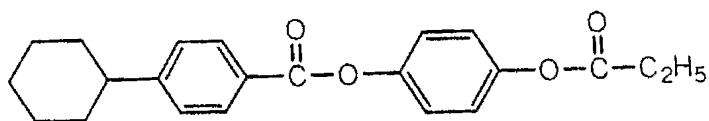
A-46



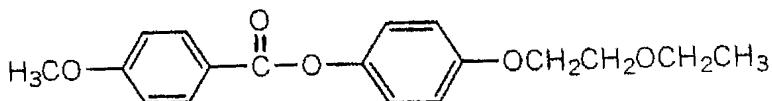
A-47



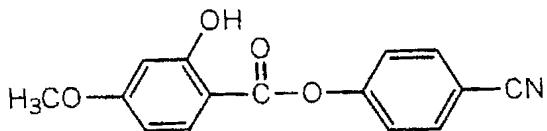
A-48



A-49



A-50



【0073】

本発明一般式(I)で表される化合物は置換安息香酸とフェノール誘導体の一般的な工業反応によって合成でき、エステル結合形成反応であればどのような反応を用いてもステル反応によって合成できる。置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体を脱水縮合する方法などがあげられる。

製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法が好ましい。

【0074】

反応溶媒として炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合してもよく、反応溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

【0075】

反応温度としては、好ましくは0~150℃、より好ましくは0~100℃、更に好ましくは0~90℃であり、特に好ましくは20℃~90℃である。本反応には塩基を用いないのが好ましく、塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプルピルアミンなどが挙げられる)である。

【0076】

一般式(I)で示される化合物または1,3,5-トリアジン環を有する化合物はそれ

ぞれ、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。一般式(I)で示される化合物および1,3,5トリアジン環を有する化合物は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。棒状、円盤状それぞれ、2種以上の化合物を併用しても良い。

【0077】

[紫外線吸収剤]

本発明のセルロースアシレートフィルムに使用される紫外線吸収剤について説明する。紫外線吸収剤は、好ましくは、液晶セルを紫外光から守るため、偏光板保護膜として使用するフィルムに使用する。本発明では、紫外線吸収剤を使用することで、さらに、高R_eを保ったままR_{th}値のみを低下させる。また、マット剤の凝集を防いで、透明性に優れたフィルムを作製することができる。

紫外線吸収剤は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.1～20質量部添加し、0.1～1.5質量部添加することが好ましく、0.1～1.0質量部添加することがさらに好ましい。

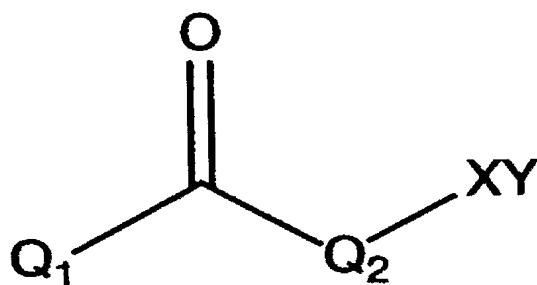
紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられ、380nmにおける透過率が8%以下であることが好ましい。

本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、一般式(III)乃至(V)で示される化合物が好ましく、前記一般式(IV)で表される化合物において、R₄、R₅のうち少なくとも1つの置換基がハロゲン原子である化合物、およびR₄、R₅の置換基のいずれもがハロゲン原子でない化合物が特に好ましい。また、上記のハロゲン原子を有する紫外線吸収剤：ハロゲン原子を有しない紫外線吸収剤を質量比で、20:80～80:20の範囲で用いることも好ましい。

【0078】

【化18】

一般式(III)



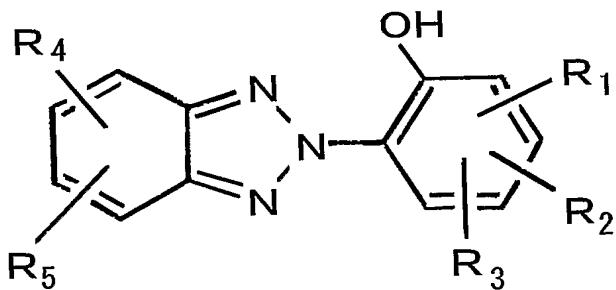
【0079】

(式中、Q₁およびQ₂はそれぞれ独立に芳香族環を表す。Xは置換基を表し、Yは酸素原子または硫黄原子、窒素原子を表す。XYは水素原子であっても良い。)

【0080】

【化19】

一般式(IV)



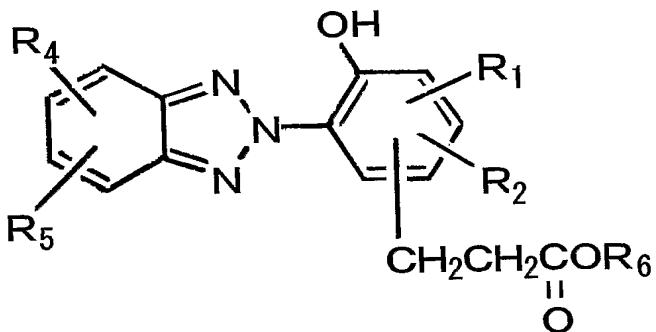
【0081】

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₁、R₂、およびR₃の少なくとも1つは総炭素数10～20の無置換の分岐または直鎖のアルキル基である。)

【0082】

【化20】

一般式(V)



【0083】

(式中、R₁、R₂、R₄、およびR₅は一価の有機基であり、R₆は分岐のアルキル基である。)

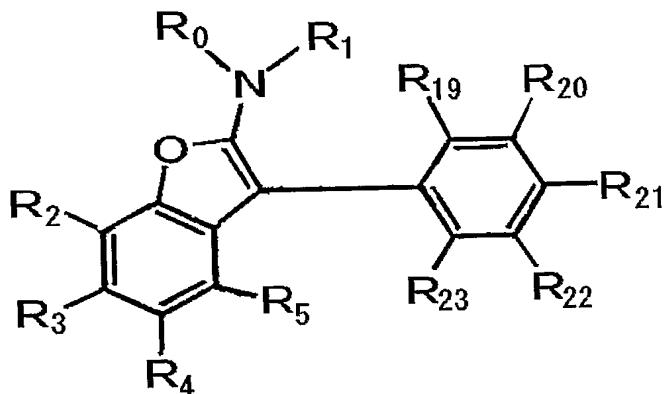
【0084】

また、特開2003-315549号公報に記載されているように、一般式(VI)で示される化合物も好ましく使用することができる。

【0085】

【化21】

一般式(VI)



【0086】

(式中、R₀、R₁は水素原子、炭素数1～25のアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基又は無置換、炭素数1～4のアルキル基置換のフェニル基、置換、無置換のオキシカルボニル基、置換、無置換のアミノカルボニル基を表す。R₂～R₅、R₁₉～R₂₃は水素原子、炭素数2～20の置換、無置換のアルキル基を表す。)

【0087】

さらには、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。

【0088】

一般式(III)で示される化合物としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物が挙げられる。

【0089】

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としての具体例を下記に列記するが、本発明はこれらに限定されない。2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3"-ルフェニル)-5-メチルフェニル)-5-テトラヒドロフタルイミドメチル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)、(2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-ル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-

オージエチレンビス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシリ-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレイトなどが挙げられる。特に(2,4-ビス-(n-オクチルチオ))-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また例え、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して質量割合で1 ppm~1.0%が好ましく、10~100 ppmが更に好ましい。

【0090】

また、その他にも旭電化、プラスチック用添加剤概要、「アデカスタッフ」のカタログにある光安定剤も使用できる。チバ・スペシャル・ケミカルズのチヌビン製品案内にある光安定剤、紫外線吸収剤も使用できる。SHIPROKASEI KAISYAのカタログにあSEESORB、SEENOX、SEETECなども使用できる。城北化学工業のUV吸収剤、酸化防止剤も使用できる。共同薬品のVIOSORB、吉富製薬の紫外線吸収剤も使用できる。

【0091】

また、さらには、特開2001-187825号公報に記載のように、ベンゾトリアゾール系で融点が20℃以下である紫外線吸収化合物、分子内にエステル基を有する紫外線吸収化合物を使用すること、融点が20℃以下である紫外線吸収化合物と融点が20℃より高い紫外線吸収化合物とを併用すること、ベンゾトリアゾール系で9.2以上の分配係数を有する紫外線吸収剤を使用することも好ましい。

なかでも特に、融点が20℃以下である紫外線吸収化合物や、9.2以上の分配係数を有する紫外線吸収剤を使用すると、Rth値の低下効果が大きくなり、好ましい。また、分配係数が9.2以上の紫外線吸収剤を使用すると、疎水性が高いため、フィルム製膜時のブリードアウトを抑制する効果もあり好ましい。分配係数は、9.3以上であることがさらに好ましい。

分配係数とは以下の式で定義できるオクタノールと水の分配率を表す。

【0092】

$$\log P_{\text{o}} / wP_{\text{o}} / w = S_{\text{o}} / S_{\text{w}}$$

S_{o} : 25℃でn-オクタノール中の該有機化合物の溶解度

S_{w} : 25℃で純水中での該有機化合物の溶解度

これらはこの通りにn-オクタノールと水を用いて測定することも出来るが、本発明においては、これら分配係数は、log P値推算プログラム(Daylight Chemical Information Systems社のPC Modelsに組み込まれたCLOGPプログラム)を使用して推算値を求めることができる。

【0093】

0.1g/リットルの濃度で溶媒に溶解し1cm角のセルで溶媒のみの試料を比較して分光吸収スペクトルを測定したときの透過率が50%となる波長が、392~420nmの範囲にある分光吸収スペクトルを有する紫外線吸収剤および該波長が360~390nmの範囲にある分光吸収スペクトルを有する紫外線吸収剤を使用することも好ましい。

【0094】

なお、紫外線吸収剤の添加は予めセルロースアシレートの混合溶液を作製するときに添加してもよいが、セルロースアシレートのドープを予め作製し、流延までのいずれかの時点で添加されてもよい。後者の場合、セルロースアシレートを溶剤に溶解させたドープ液と、紫外線吸収剤と少量のセルロースアシレートとを溶解させた溶液をインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、SWJ（東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。後添加する紫外線吸収剤には、同時にマット剤を混合しても良いし、そのレーテーション制御剤、可塑剤、劣化防止剤、剥離促進剤等の添加物を混合しても良い。インラインミキサーを用いる場合、高圧下で濃縮溶解することが好ましく、加圧容器の種類は特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることができ、加圧下で加熱、攪拌ができるればよい。加圧容器はそのほか圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってよい。加熱は外部から行なうことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく例えば30～150℃の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャスティングを行うほうが、ドープ粘度を低減できるためより好ましい。

【0095】

[セルロースアシレートフィルムの製造]

ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-C-O-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0096】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルムエート、プロピルホルムエート、ペンチルホルムエート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%

であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0097】

一般的な方法でセルロースアシレート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアシレートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアシレートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアシレートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアシレートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0098】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0099】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアシレートを溶解させることができ。なお、通常の溶解方法でセルロースアシレートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアシレートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0100】

次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、

1000°C/秒が理論的な上限であり、100°C/秒が技術的な上限であり、そして10°C/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

[0101]

さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、4℃／分以上であることが好ましく、8℃／分以上であることがさらに好ましく、12℃／分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃／秒が理論的な上限であり、1000℃／秒が技術的な上限であり、そして100℃／秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

[0 1 0 2]

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加压し、加温時の減压すると、溶解時間を短縮することができる。加压および減压を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、セルロースアシレート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定(DSC)によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアシレートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

[0 1 0 3]

調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキヤスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英國特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上のように、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

[0 1 0 4]

セルロースアシレートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上する目的で、通常、C₆H₅COOH、CH₃COOH、CH₃COONa、CH₃COONH₄などの酸・塩を添加する。

上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0105】

セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、劣化防止剤添加による効果が発現し、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)を抑制する観点から、調製する溶液(ドープ)の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0106】

[セルロースアシレートフィルムの延伸処理]

セルロースアシレートフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。

延伸方法は請求の範囲を逸脱しない範囲で既存の方法を用いることができるが、面内の均一性の観点から特にテンター延伸が好ましく用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは少なくとも100cm以上の幅であることが好ましく、全幅のRe値のばらつきが±5nmであることが好ましく、±3nmであることが更に好ましい。また、Rth値のバラツキは±10nmが好ましく、±5nmであることが更に好ましい。また、長さ方向のRe値、及びRth値のバラツキも幅方向のバラツキの範囲内であることが好ましい。

また延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剤量を含んだ状態で延伸を行っても良く、延伸開始時の残留溶剤量が2乃至50%であることが好ましい。延伸開始時の残留溶剤量とは、テンター延伸であれば、ウェブ(生乾きのドープ)の両端をクリップで掴み始めた時の残留溶剤量のことであり、5乃至50%で延伸を開始することがさらに好ましく、10乃至45%で延伸を開始することが特に好ましい。なお、残留溶剤量は下記式で計算する。

(残留溶剤量) =

$$100 \times \{ (\text{ウェブ中の溶剤量}) / (\text{ウェブの全体量}) \}$$

また、この際、フィルムを長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸して該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交するようにするのが好ましい。

延伸温度は延伸時の残留溶剤量と膜厚によって適当な条件を選ぶことができる。

残留溶剤を含む状態で延伸した場合には、延伸後に乾燥させることが好ましい。乾燥方法は前記フィルムの製膜に記載の方法に準じて行うことができる。

延伸後のセルロースアシレートフィルムの厚さは、 $110\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $110\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは 60 乃至 $110\text{ }\mu\text{m}$ であり、 80 乃至 $110\text{ }\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。この膜厚は本発明の光学補償シートの膜厚に相当する。

【0107】

[380nmにおける透過率]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、 380 nm における透過率が 8% 以下であることが好ましく、 5% 以下がさらに好ましい。 380 nm における透過率の低い光学フィルムが偏光板を作製したときの耐光性に優れるため好ましい。

380 nm における透過率は、例えば島津自記分光光度計UV3100を用い、フィルムの分光吸収スペクトルを測定し、 380 nm における透過率を求めることができる。

【0108】

[透明性]

本発明のセルロースアシレートフィルムの透明性は、例えば、試料 $20\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ を、 $25^\circ\text{C} 60\% \text{RH}$ で透明度測定器（AKA光電管比色計、KOTAKI製作所）で可視光（ 615 nm ）の測定した透過率が、 $91\sim100$ であることが好ましい。

【0109】

[ヘイズ]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、例えば、ヘイズ計（1001DP型、日本電色工業（株）製）を用いて測定した値が $0\sim1.2$ であることが好ましい。さらに好ましくは、 $0\sim1.0$ である。

【0110】

[面状故障]

本発明のセルロースアシレートフィルムは、例えば、セルロースエステルフィルムをサンプリングし、得られたフィルムの両端部 30 cm 幅、長さ 1 m 上に存在する $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物あるいは凝集物の数を数えて求めた値が $0\sim50$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0\sim40$ 、特に好ましくは $0\sim30$ である。

【0111】

[透湿度]

本発明のセルロースアシレートフィルムの透湿度、例えば、試料 $70\text{ mm}\Phi$ を $25^\circ\text{C} 90\% \text{RH}$ で 24 時間調湿し、透湿試験装置（KK-709007、東洋精機（株））にてJIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出（ g/m^2 ）し、透湿度=調湿後重量-調湿前重量

で求めることができる。 $25^\circ\text{C} 90\% \text{RH}$ での透湿度は $20\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 乃至 $250\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であることが好ましく、さらには $20\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 乃至 $230\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であることが特に好ましい。

分配係数の大きい（疎水性の高い）紫外線吸収剤を使用すると透湿度は小さくなる傾向があり、これは、フィルム全体の疎水性が増したためと思われる。透湿度が小さいと、環境湿度による光学性能の変化が小さくなると推定されるため、好ましい傾向である。

【0112】

[セルロースアシレートフィルムの表面処理]

セルロースアシレートフィルムの表面エネルギーを 55 乃至 75 mN/m とするには、表面処理を施すことが好ましい。表面処理の例として、ケン化処理、プラズマ処理、火炎処理、および紫外線照射処理が挙げられる。ケン化処理には、酸ケン化処理およびアルカリケン化処理が含まれる。プラズマ処理にはコロナ放電処理およびグロー放電処理が含まれる。フィルムの平面性を保つために、これらの表面処理においては、セルロースアシレートフィルムの温度をガラス転移温度（Tg）以下、具体的には 150°C 以下とすることが好ましい。これらの表面処理後のセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーは 55 乃至 75 mN/m であることが好ましい。

グロー放電処理は、 $10^{-3}\sim20\text{ Torr}$ の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体は、上記のよう

な条件においてプラズマ励起される気体であり、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて30頁～32頁に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10～1000KeV下で20～500Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30～500KeV下で20～300Kgyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹹化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

【0113】

アルカリ鹹化処理は、セルロースアシレートフィルムを鹹化液の槽に直接浸漬する方法または鹹化液をセルロースアシレートフィルム塗布する方法で実施することが好ましい。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。アルカリ鹹化処理塗布液の溶媒は、鹹化液の透明支持体に対して塗布するために濡れ性が良く、また鹹化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹹化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹹化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹹化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ鹹化反応後、鹹化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。

【0114】

これらの方法で得られた固体の表面エネルギーは「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社 1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアシレートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種類の溶液をセルロースアシレートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0115】

セルロースアシレートフィルムに上記の表面処理を実施することにより、フィルムの表面エネルギーが55乃至75mN/mであるセルロースアシレートフィルムを得ることができる。このセルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護膜とすることにより、偏光膜とセルロースアシレートフィルムの接着性を向上させることができる。また、本発明のセルロースアシレートフィルムをOCBモードの液晶表示装置に用いる場合、本発明の光学補償シートは、セルロースアシレートフィルム上に配向膜を形成し、その上に円盤状化合物もしくは棒状液晶化合物を含む光学異方性層を設けても良い。光学異方性層は、配向膜上に円盤状化合物（もしくは棒状液晶化合物）を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。このようにセルロースアシレートフィルム上に光学異方性層を設ける場合、従来ではセルロースアシレートフィルムと配向膜との接着性を確保するために、両者の間にゼラチン下塗り層を設ける必要があったが、本発明の、表面エネルギーが55乃至75mN/mであるセルロースアシレートフィルムを用いることにより、ゼラチン下塗り層を不要とすることができます。

【0116】

以上説明した少なくとも一種の棒状化合物と一種以上の円盤状化合物を含んで延伸され、上記レターデーション値Re、Rth、およびRe/Rth比を満たし、膜厚が4.0μm～11.0μmのセルロースアシレートフィルムは、一枚だけで光学補償シートとして機能する。

【0117】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、光学補償シートとして用いることが好ましい。

また、本発明のセルロースアシレートフィルムは、セルロースアセテートフィルムであることが好ましい。

【0118】**[偏光板]**

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてよい。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。

セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。

【0119】**[反射防止層]**

偏光板の、液晶セルと反対側に配置される透明保護膜には反射防止層を設けることが好ましい。特に本発明では透明保護膜上に少なくとも光散乱層と低屈折率層がこの順で積層した反射防止層又は透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層が好適に用いられる。以下にそれらの好ましい例を記載する。

【0120】

透明保護膜上に光散乱層と低屈折率層を設けた反射防止層の好ましい例について述べる。

本発明の光散乱層には、マット粒子が分散しており、光散乱層のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は1.50～2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.35～1.49の範囲にあることが好ましい。本発明においては光散乱層は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、1層でもよいし、複数層、例えば2層～4層で構成されていてもよい。

【0121】

反射防止層は、その表面凹凸形状として、中心線平均粗さRaが0.08～0.40μm、10点平均粗さRzがRaの10倍以下、平均山谷距離Smが1～100μm、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が0.5μm以下、中心線を基準とした平均山谷距離Smの標準偏差が20μm以下、傾斜角0～5度の面が10%以上となるように設計することで、十分な防眩性と目視での均一なマット感が達成され、好ましい。また、C光源下での反射光の色味がa*値-2～2、b*値-3～3、380nm～780nmの範囲内での反射率の最小値と最大値の比0.5～0.99であることで、反射光の色味がニュートラルとなり、好ましい。またC光源下での透過光のb*値が0～3とすることで、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間に120μm×40μmの格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差が20以下であると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。

【0122】

本発明の反射防止層は、その光学特性として、鏡面反射率2.5%以下、透過率90%以上、60度光沢度70%以下とすることで、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため好ましい。特に鏡面反射率は1%以下がより好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。ヘイズ20%～50%、内部ヘイズ／全ヘイズ値0.3～1、光散乱層までのヘイズ値から低屈折率層を形成後のヘイズ値の低下が15%以内、くし幅0.5mmにおける透過像鮮明度20%～50%、垂直透過光／垂直から2度傾斜方向の透過率比が1.5～5.0とすることで、高精細LCDパネル上でのギラツキ防止、文字等のボケの低

減が達成され、好ましい。

【0123】

[低屈折率層]

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.20～1.49であり、好ましくは1.30～1.44の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記式(VI)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

式(VI)

$$(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

式中、mは正の奇数であり、n₁は低屈折率層の屈折率であり、そして、d₁は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、λは波長であり、500～550nmの範囲の値である。

【0124】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含む。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.20、水に対する接触角90～120°、純水の滑落角が70°以下の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に装着した時、市販の接着テープとの剥離力が低いほどシールやメモを貼り付けた後に剥がれ易くなり好ましく、500gf以下が好ましく、300gf以下がより好ましく、100gf以下が最も好ましい。また、微小硬度計で測定した表面硬度が高いほど、傷がつき難く、0.3GPa以上が好ましく、0.5GPa以上がより好ましい。

【0125】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロー-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン)の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【0126】

含フッ素モノマー単位の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロー-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

【0127】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等)の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって(メタ)アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位(例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる)が挙げられる。

【0128】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(ア

クリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-t-エチル-2-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシリルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0129】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0130】

[光散乱層]

光散乱層は、表面散乱および／または内部散乱による光拡散性と、フィルムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに寄与する目的で形成される。従って、ハードコート性を付与するためのバインダー、光拡散性を付与するためのマット粒子、および必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含んで形成される。

【0131】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、1～10 μm が好ましく、1.2～6 μm がより好ましい。薄すぎるとハード性が不足し、厚すぎるとカールや脆性が悪化して加工適性が不足となる。

【0132】

散乱層のバインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むものを選択することもできる。

【0133】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0134】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4

、一メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0135】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マット粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。これらの光ラジカル開始剤等は公知のものを使用することができる。

【0136】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポシキ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポシキ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マット粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。

【0137】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロッケイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0138】

光散乱層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu m$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0139】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。

【0140】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、

分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0141】

上記マット粒子は、形成された光散乱層のマット粒子量が好ましくは10～1000mg/m²、より好ましくは100～700mg/m²となるように光散乱層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0142】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下、より好ましくは0.06μm以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた光散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、In₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、ITOとSiO₂等が挙げられる。TiO₂およびZrO₂が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、光散乱層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0143】

光散乱層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0144】

光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコーン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

【0145】

次に透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層について述べる。

基体上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成からなる反射防止膜は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率又、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8-122504号公報、同8-110401号公報、同10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等が挙げられる。又、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等）等が挙げられる。

反射防止膜のヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。又膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0146】

[高屈折率層および中屈折率層]

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子及びマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001-310432号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること（特開2001-166104等）、特定の分散剤併用（例、特開平11-153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002-2776069号公報等）等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

更に、ラジカル重合性及び/又はカチオン重合性の重合性基を少なくとも2個以上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物及びその部分縮合体組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が好ましい。例えば、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。

又、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキシド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001-293818号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、一般に1.70～2.20である。高屈折率層の厚さは、5nm～10μmであることが好ましく、10nm～1μmであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるよう調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.70であることが好ましい。また、厚さは5nm～10μmであることが好ましく、10nm～1μmであることがさらに好ましい。

【0147】

[低屈折率層]

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1.20～1.55である。好ましくは1.30～1.50である。

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35～1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36～1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35～80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

シリコーン化合物としてはポリシリコサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好まし

い。例えば、反応性シリコーン（例、サイラプレーン（チッソ（株）製等）、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン（特開平11-258403号公報等）等が挙げられる。

架橋又は重合性基を有する含フッ素及び／又はシロキサンのポリマーの架橋又は重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時に塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

又、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物（特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物）、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物（特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等）等が挙げられる。

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1～150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号【0020】～【0038】に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30～200nmであることが好ましく、50～150nmであることがさらに好ましく、60～120nmであることが最も好ましい。

【0148】

[反射防止層の他の層]

さらに、ハードコート層、前方散乱層、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【0149】

[ハードコート層]

ハードコート層は、反射防止層を設けた透明保護膜に物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び／又は熱の硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。

硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、又加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO0/46617号公報等記載のものが挙げられる。

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒径0.2～10μmの粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層（後述）を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～7μmである。ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい

。又、JIS K 5400に従うテーバー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

[0150]

「帶電防止層」

[帶電防止層]
帶電防止層を設ける場合には体積抵抗率が 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) 以下の導電性を付与することが好ましい。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) の体積一、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) の体積抵抗率の付与は可能であるが、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属としてZn、Ti、Al、In、Si、Mg、Ba、Mo、W、又はVをあげることができ、これと主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特にZnO、TiO₂、及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加物、SnO₂に対してはSb、Nb、ハロゲン元素等の添加、またTiO₂に対してはNb、Ti等の添加が効果的である。更にまた、特公昭59-6235号公報に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは纖維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) 以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね 10^{-10} (Ω/\square) 以下の表面抵抗値を有していればよく更に好ましくは 10^{-8} (Ω/\square) である。導電層の表面抵抗値は帶電防止層を最表層としたときの値として測定されることが必要であり、本明細書に記載の積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

[0 1 5 1]

「液晶表示装置」

【液晶表示装置】
本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明の偏光板は、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、AFLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Supper Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。このうち、OCBモードまたはVAモードに好ましく用いることができる。

[0 1 5 2]

【152】 OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置である。OCBモードの液晶セルは、米国特許第4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある

[0 1 5 3]

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配

向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVAIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。

OCBモードおよびVAモードの液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に二枚の偏光板を配置してもよいし、VAモードの場合、偏光板をセルのバックライト側に配置してもよい。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

【実施例】

【0154】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

【0155】

実施例1

（セルロースアセテート溶液01の調製）

下記表1に示す組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液01を調製した。

【0156】

【表1】

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9のセルロースアセテート	100.0質量部
トリフェニルfosfate	6.5質量部
ビフェニルfosfate	5.2質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	403.0質量部
メタノール(第2溶媒)	60.2質量部

【0157】

（マット剤溶液01の調製）

下記表2に示す組成物を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液01を調製した。

【0158】

【表2】

マット剤溶液組成

平均粒径16nmのシリカ粒子 (AEROSIL R972、日本エロジル(株)製)	2.0質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	72.4質量部
メタノール(第2溶媒)	10.8質量部
セルロースアセテート溶液01	10.3質量部

【0159】

（レターデーション調整剤溶液01の調製）

下記表3に示す組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、レターデーション吸収剤溶液01を調製した。

【0160】

【表3】

レターデーション上昇剤溶液組成	
レターデーション上昇剤A-2	10質量部
レターデーション上昇剤A-12	10質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	58.3質量部
メタノール(第2溶媒)	8.7質量部
セルロースアセテート溶液O1	12.8質量部

[0 1 6 1]

(紫外線吸収剤溶液 0.1 の調製)
下記表 4 に示す組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、紫外線吸収溶液 0.1 を調製した。

[0 1 6 2]

[表4]

紫外線吸収剤溶液組成	
紫外線吸収剤 ア	15質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	58. 3質量部
メタノール(第2溶媒)	8. 7質量部
セルロースアセテート溶液O1	12. 8質量部

[0 1 6 3]

(セルロースアセテートフィルムの作製)
上記セルロースアセテート溶液を94.6質量部、マット剤溶液を1.3質量部、レターデーション上昇剤溶液を6.17質量部、UV吸収剤溶液0.66質量部それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。フィルムをバンドから剥離し、延伸開始時における残留溶剤含量35%で、130℃の条件でフィルムをテンターを用いて26%の延伸率で横延伸し、延伸後の幅のまま140℃で30秒間保持した。その後、クリップを外して140℃で40分間乾燥させ、セルロースアセテートフィルムを製造した。出来あがったセルロースアセテートフィルムの膜厚は92μmであった。

[0 1 6 4]

セルロースアセテートの種類及びレターデーション上昇剤の種類、添加量、系外線吸収剤の種類、添加量、延伸開始時の残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム2~16を作製した。

[0165]

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (ZTADH、王子製紙機器(株)製) を用いて、波長 590 nmにおけるReレターデーション値およびR_{th}レターデーション値を測定した。

ターデーション値を測定した。また、380 nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を以下とおり測定した。結果を表6に示す。

[0166]

[380 nmにおける透過率]

[380 nmにおける透過率] 島津自記分光光度計 UV 3100 を用い、フィルムの分光吸収スペクトルを測定し、380 nmにおける透過率を求めた。

〔透明性〕

[透明性] 試料 20 mm × 70 mm を、25°C 60% RH で透明度測定器（AKA 光電管比色計、KOTAKI 製作所）で可視光（615 nm）の測定した。

[ヘイズ]

ヘイズ計（1001DP型、日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

[面状故障]

セルロースエステルフィルムをサンプリングし、得られたフィルムの両端部30cm幅、長さ1m上に存在する30μm以上の異物あるいは凝集物の数を数えて求めた。

[透湿度]

試料70mmΦを25℃90%RHで24時間調湿し、透湿試験装置（KK-709007、東洋精機（株））にてJIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出（g/m²）し、

透湿度＝調湿後重量－調湿前重量

で求めた。

【0167】

実施例2

実施例1に於いて、セルロースアセテートを、アセチル基の置換度1.90、プロピオニル基の置換度0.80のセルロースアセテートプロピオネートに変更し、レターデーション上昇剤の種類、添加量、紫外線吸収剤の種類、添加量、剥ぎ取り時残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアシレートフィルム17～20を作製した。

作製したセルロースアシレートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、実施例1と同様に、380nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を測定した。結果を表6に示す。

【0168】

実施例3

実施例1に於いて、セルロースアセテートを、アセチル化度2.75、6位の置換率35%のセルロースアセテートに変更し、レターデーション上昇剤の種類、添加量、紫外線吸収剤の種類、添加量、剥ぎ取り時残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム21～25を作製した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、実施例1と同様に、380nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を測定した。結果を表6に示す。

【0169】

実施例4

実施例1に於いて、セルロースアセテートを、アセチル化度2.78、6位の置換率33%のセルロースアセテートに変更し、レターデーション上昇剤の種類、添加量、紫外線吸収剤の種類、添加量、剥ぎ取り時残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム26を作製した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、実施例1と同様に、380nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を測定した。結果を表6に示す。

【0170】

実施例5

実施例1に於いて、セルロースアセテートを、アセチル化度2.85、6位の置換率33%のセルロースアセテートに変更し、レターデーション上昇剤の種類、添加量、紫外線吸収剤の種類、添加量、剥ぎ取り時残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム27を作製した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレ

ターデーション値を測定した。また、実施例1と同様に、380nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を測定した。結果を表6に示す。

【0171】

比較例1

実施例1においてセルロースアセテートの種類及びレターデーション上昇剤の種類、添加量、紫外線吸収剤の種類、添加量、剥ぎ取り時残留溶媒量、延伸倍率を表5の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム28～32を作製した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびR_{th}レターデーション値を測定した。また、実施例5と同様に、380nmにおける透過率、透明性、ヘイズ、面状故障、および透湿度を測定した。結果を表6に示す。

紫外線吸収剤を使用していないセルロースアセテートフィルム28、29は、マット剤の凝集が生じ、ヘイズ値、面状故障値が悪化した。

また、レターデーション制御剤を使用しなかったセルロースアセテートフィルム30は、Re値、R_{th}値が低く、目標値に達しなかった。

また、延伸倍率が1%であるセルロースアセテートフィルム31は、Re値が低く、好みの目標値に達しなかった。

また、膜厚の厚いセルロースアセテートフィルム32は、透明性が劣ることがわかる。

なお、フィルム31は請求項18の発明、フィルム32は請求項11の発明のそれぞれ比較例である。

【0172】

特願 2004-072478

〔表 5〕

酢化度	レーター中の添加量(質量部)	紫外線吸収剤溶液(質量部)		各溶液の混合比率		セルロースアセテート100%に対する添加量(%)		セルロースアセテート100%開始時残留溶剤量		延伸後膜厚(μm)	
		紫外線吸収剤イ	紫外線吸収剤ア	マツト剤溶液	調整剤溶液	紫外線吸収剤イ	紫外線吸収剤ア	紫外線吸収剤イ	紫外線吸収剤ア	紫外線吸収剤イ	紫外線吸収剤ア
本発明	セルロースアセテート-741ルA1	60.9	10	4.8	10.2	94.6	1.2	6.2	0.8	3.7	3.7
本発明	セルロースアセテート-741ルA2	60.5	3	14	4.8	10.2	94.6	1.2	6.2	3.2	1.3
本発明	セルロースアセテート-741ルA3	60.9	20	4.8	10.2	94.6	1.2	4.2	1.2	5.1	0.37
本発明	セルロースアセテート-741ルA4	60.5	20	4.8	10.2	94.6	1.2	4.2	6.4	5.0	1.95
本発明	セルロースアセテート-741ルA5	59.8	20	4.8	10.2	94.6	1.2	4.6	0.8	5.6	0.25
本発明	セルロースアセテート-741ルA6	60.9	20	4.8	10.2	94.6	1.2	6.2	1.3	7.5	0.40
本発明	セルロースアセテート-741ルA7	61	20	4.8	10.2	94.6	1.2	6.2	1.5	7.5	0.46
本発明	セルロースアセテート-741ルA8	60.5	20	4.8	10.2	94.6	1.2	6.2	10.7	7.4	3.24
本発明	セルロースアセテート-741ルA9	61.3	10	15.0		94.6	1.2	6.6	6.4	3.9	6.04
本発明	セルロースアセテート-741ルA10	60.4	20	15.0		94.6	1.2	4.1	1.1	5.0	1.05
本発明	セルロースアセテート-741ルA11	59.6	10	15.0		94.6	1.2	6.7	1.3	4.0	1.23
本発明	セルロースアセテート-741ルA12	61.3	20	15.0		94.6	1.2	4.6	6.4	5.5	6.05
本発明	セルロースアセテート-741ルA13	60.5	10	4.2	8.8	2.1	5	10	94.6	1.2	6.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA14	60.9	10				5	10	94.6	1.2	6.4
本発明	セルロースアセテート-741ルA15	60.9	20				5	10	94.6	1.2	4.1
本発明	セルロースアセテート-741ルA16	60.9	5	5	10	10.5	4.5		15	94.6	1.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA17	10	10						94.6	1.2	7.1
本発明	セルロースアセテート-741ルA18		20	7.5	7.5				94.6	1.2	4.6
本発明	セルロースアセテート-741ルA19		20	4.8	10.2				94.6	1.2	6.6
本発明	セルロースアセテート-741ルA20	5	5	10		15	94.6	1.2	6.2	1.3	1.9
本発明	セルロースアセテート-741ルA21	10	10		10.5	4.5			94.6	1.2	6.6
本発明	セルロースアセテート-741ルA22	20		7.5	7.5				94.6	1.2	4.1
本発明	セルロースアセテート-741ルA23		3	3	14				15	94.6	1.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA24	3	3	14					15	94.6	1.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA25		6	14					15	94.6	1.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA26	3	3	14					15	94.6	1.2
本発明	セルロースアセテート-741ルA27	5	5	10					15	94.6	1.2
比較例	セルロースアセテート-741ルA28	60.9	10	10					94.6	1.2	6.6
比較例	セルロースアセテート-741ルA29	60.5		20					94.6	1.2	4.1
比較例	セルロースアセテート-741ルA30	60.9			5	10			94.6	1.2	0
比較例	セルロースアセテート-741ルA31	60.8	10	10	10.5	4.5			94.6	1.2	7.1
比較例	セルロースアセテート-741ルA32	60.8	10	10	10.5	4.5			94.6	1.2	0.8

【0173】

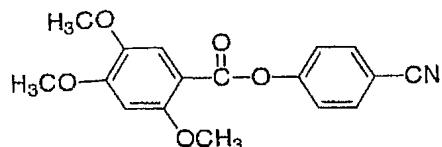
【表6】

		R _e (n m)	R _t h (n m)	R _e / R _t h	(延 伸 1 R % t 当 たり) 變化量	率 3 8 (% 0) n m	に お け る 透 過	透 明 性	ヘ イ ズ	面 状 故 障	(2 5 g/ °C m 9 2 0 ·% 2 4 h r)
本発明	セルロースアセテートフィルム1	49	129	0.38	0.013	4.3	93.1	0.4	5	180	
本発明	セルロースアセテートフィルム2	60	200	0.30	0.012	0.1	93.3	0.3	0	170	
本発明	セルロースアセテートフィルム3	45	114	0.39	0.012	4.3	92.9	0.4	4	184	
本発明	セルロースアセテートフィルム4	55	103	0.53	0.018	0	93	0.3	1	160	
本発明	セルロースアセテートフィルム5	56	146	0.38	0.011	4.9	92.9	0.5	5	185	
本発明	セルロースアセテートフィルム6	52	127	0.41	0.012	2	93	0.4	6	181	
本発明	セルロースアセテートフィルム7	58	128	0.45	0.012	1.9	93	0.5	4	183	
本発明	セルロースアセテートフィルム8	46	95	0.48	0.016	0	93.1	0.3	2	155	
本発明	セルロースアセテートフィルム9	58	128	0.45	0.015	0	92.8	0.4	0	174	
本発明	セルロースアセテートフィルム10	43	132	0.33	0.012	6.7	92.9	0.5	6	188	
本発明	セルロースアセテートフィルム11	55	128	0.43	0.014	5.9	92.8	0.4	3	168	
本発明	セルロースアセテートフィルム12	54	106	0.51	0.017	0	92.9	0.3	0	151	
本発明	セルロースアセテートフィルム13	50	115	0.43	0.014	3.8	92.6	0.6	6	182	
本発明	セルロースアセテートフィルム14	52	120	0.43	0.014	0	92.4	0.7	9	178	
本発明	セルロースアセテートフィルム15	46	138	0.33	0.011	1.8	92.3	0.7	14	188	
本発明	セルロースアセテートフィルム16	58	210	0.28	0.012	2	92.3	0.6	10	182	
本発明	セルロースアシレートフィルム17	62	126	0.49	0.015	4.3	93	0.5	2	169	
本発明	セルロースアシレートフィルム18	55	130	0.42	0.013	4.2	93.1	0.4	5	171	
本発明	セルロースアシレートフィルム19	55	108	0.51	0.017	0	92.9	0.3	0	153	
本発明	セルロースアシレートフィルム20	70	210	0.33	0.013	2.3	92.6	0.7	9	171	
本発明	セルロースアセテートフィルム21	58	138	0.42	0.013	4.1	92.9	0.5	5	182	
本発明	セルロースアセテートフィルム22	52	112	0.46	0.015	0	92.8	0.4	0	164	
本発明	セルロースアセテートフィルム23	58	200	0.29	0.012	1.8	92.8	0.5	5	178	
本発明	セルロースアセテートフィルム24	68	220	0.31	0.012	2	93	0.3	3	180	
本発明	セルロースアセテートフィルム25	75	210	0.36	0.013	2.1	92.9	0.4	4	176	
本発明	セルロースアセテートフィルム26	62	205	0.30	0.012	0	92.7	0.5	0	171	
本発明	セルロースアセテートフィルム27	72	215	0.33	0.013	4.5	93.4	0.5	7	186	
比較例	セルロースアセテートフィルム28	56	132	0.42	0.012	92	92	1.5	77	201	
比較例	セルロースアセテートフィルム29	45	143	0.31	0.011	90	92.1	1.4	82	204	
比較例	セルロースアセテートフィルム30	8	34	0.24	0.005	0	93	0.5	6	172	
比較例	セルロースアセテートフィルム31	8	130	0.06	0.01	0	93.1	0.4	5	171	
比較例	セルロースアセテートフィルム32	118	282	0.42	0.013	0	90.1	0.8	15	350	

【0174】

【化22】

レターデーション制御剤A-2

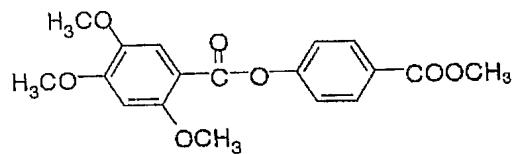


【0175】

出証特2005-3028907

【化23】

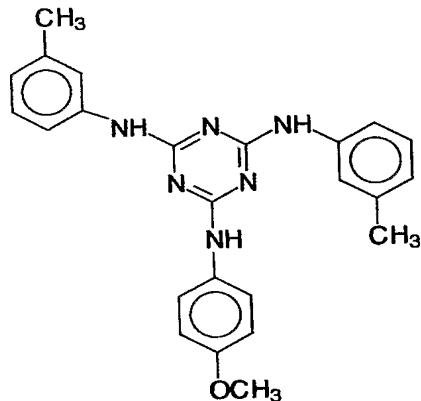
レターデーション制御剤A-12



【0176】

【化24】

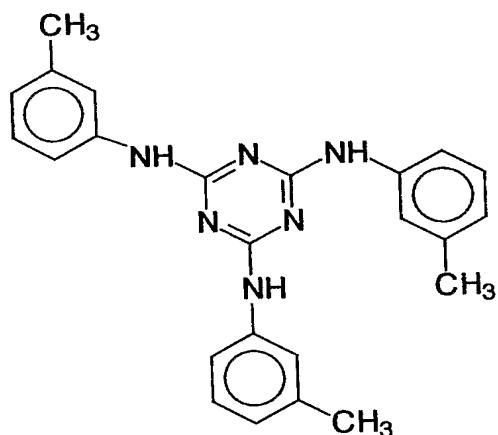
レターデーション制御剤B



【0177】

【化25】

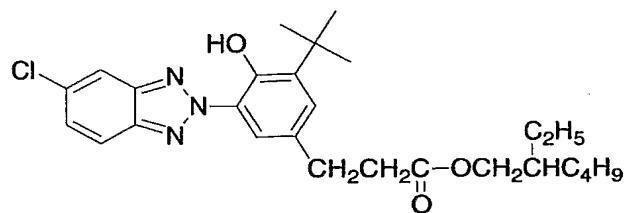
レターデーション制御剤C



【0178】

【化26】

紫外線吸収剤ア



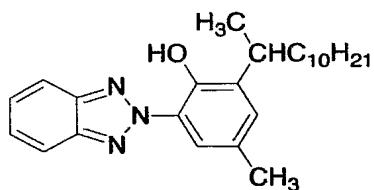
分配係数: 9.4

凝固点: -50°C未満

【0179】

【化27】

紫外線吸収剤イ



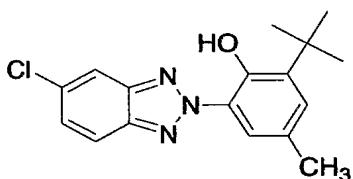
分配係数: 11.3

凝固点: -50°C未満

【0180】

【化28】

紫外線吸収剤ウ



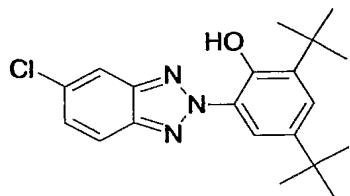
分配係数: 6.2

凝固点: 137~144°C

【0181】

【化29】

紫外線吸収剤工



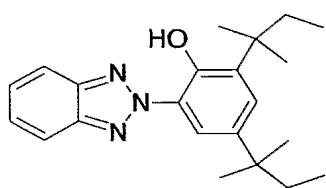
分配係数: 7.1

凝固点: 158.5°C

【0182】

【化30】

紫外線吸収剤才



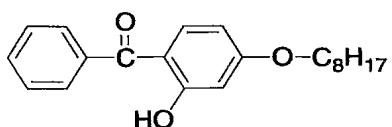
分配係数: 7.9

凝固点: 78~84°C

【0183】

【化31】

紫外線吸収剤力



分配係数: 7.29

凝固点: 46~51°C

【0184】

実施例 6

〔偏光板の作製〕

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製したセルロースアシレートフィルム1にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。なお、ケン化処理は以下のようないわくを行った。

1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55°Cに保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製し、35°Cに保温した。作製したセルロースアセテートフィルム1を上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120°Cで十分に乾燥させた。

鹼化処理後のセルロースアセテートフィルムについて、H₂OおよびCH₂I₂を滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義して、計算によりフィルムの表面エネルギーを

測定した。求めた結果を表7に示す。

【0185】

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）に同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の、作成したセルロースアセテートフィルム1とは反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と作成したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるよう配置した。また、偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。

このようにして偏光板A1を作製した。同様にしてセルロースアセテートフィルム2～16、21～27、およびセルロースアシレートフィルム17～20を用いた偏光板A2～16、A21～27、およびA17～20を作製した。セルロースアセテートフィルム2～16、21～27、セルロースアシレートフィルム17～20についても鹹化処理後のフィルムについて、表面エネルギーを測定し求めた結果を表7に示す。

【0186】

比較例2

実施例6と同様にして、セルロースアセテートフィルム28～32を用いた偏光板A28～32を作製した。セルロースアセテートフィルム28乃至32についても鹹化処理後のセルロースアセテートフィルムについて、表面エネルギーを測定し求めた結果を表7に示す。

【0187】

【表7】

表面エネルギー・(mN/m)	62	65	67	67	64	63	62	67	65	66	63	67	68	61	66	65	64	66	66	67	60	62	78	63	63	
本発明	セルロースアセテート																									
実施例7	セルロースアセテート																									
出証特2005-3028907																										

【0188】

実施例7

(光散乱層用塗布液の調製)

ペンタエリスリトルトリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレートの混合物（PETA、日本化薬（株）製）50gをトルエン38.5gで希釈した。更に、重合開始剤（イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）を2g添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。

さらにこの溶液にポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した平均粒径3.5μmの架橋ポリスチレン粒子（屈折率1.60、SX-350、総研化学（株）製）の30%トルエン分散液を1.7gおよび平均粒径3.5μmの架橋アクリルースチレン粒子（屈折率1.55、総研化学（株）製）の30%トルエン分散液を13.3g加え、最後に、フッ素系表面改質剤（FP-1）0.75g、シランカップリング剤（KBM-5103、信越化学工業（株）製）を10gを加え、完成液とした。

上記混合液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液を調製した。

【0189】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7228、固体分濃度6%、JSR（株）製）13g、シリカゾル（シリカ、MEK-STの粒子サイズ違い、平均粒径45nm、固体分濃度30%、日産化学（株）製）1.3g、ゾル液a 0.6gおよびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0190】

(反射防止層付き透明保護膜01の作製)

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）をロール形態で巻き出して、上記の機能層（光散乱層）用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60℃で150秒乾燥の後、さらに窒素ページ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量250mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6μmの機能層を形成し、巻き取った。

該機能層（光散乱層）を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、該調製した低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120℃で150秒乾燥の後、更に140℃で8分乾燥させてから窒素ページ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量900mJ/cm²の紫外線を照射し、厚さ100nmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0191】

(偏光板B1の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製した反射防止層付き透明保護膜01に実施例6と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1に実施例6と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸とセルロースアセテートフィルム1の遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板B1を作製した。

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、

入射角5°における分光反射率を測定し、450～650 nmの積分球平均反射率を求めたところ、2.3%であった。

セルロースアセテートフィルム1の代わりにセルロースアセテートフィルム3乃至15、22及び、セルロースアシレートフィルム17乃至19からも同様にして偏光板B3乃至B15、B22、およびB17乃至B19を作製した。

【0192】

実施例8

(ハードコート層用塗布液の調製)

トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA、日本化薬(株)製)750.0重量部に、重量平均分子量3000のポリ(グリジルメタクリレート)270.0重量部、メチルエチルケトン730.0g、シクロヘキサンノン500.0g及び光重合開始剤(イルガキュア184、日本チバガイギー(株)製)50.0gを添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0193】

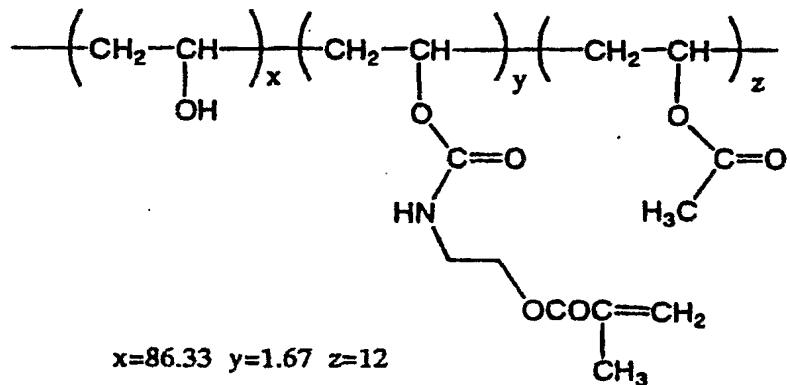
(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子(MPT-129、石原産業(株)製)を使用した。

この粒子257.1gに、下記分散剤38.6g、およびシクロヘキサンノン704.3gを添加してダイノミルにより分散し、重量平均径70 nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0194】

【化32】



変性ポリビニルアルコール

【0195】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液88.9gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA)58.4g、光重合開始剤(イルガキュア907)3.1g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.1g、メチルエチルケトン482.4gおよびシクロヘキサンノン1869.8gを添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

【0196】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液586.8gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製

) 47.9 g、光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）4.0 g、光増感剤（カヤキュアーディエクス、日本化薬（株）製）1.3 g、メチルエチルケトン455.8 g、およびシクロヘキサン1427.8 gを添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0197】

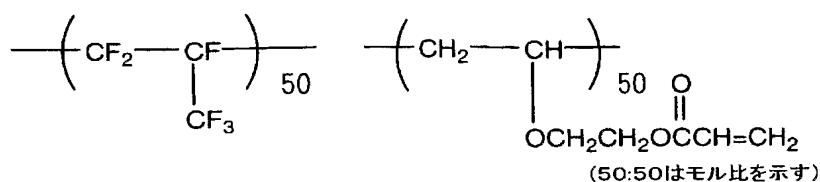
(低屈折率層用塗布液の調製)

本発明に係る共重合体（P-1）をメチルイソブチルケトンに7質量%の濃度になるよう溶解し、末端メタクリレート基含有シリコーン樹脂X-22-164C（信越化学（株）製）を固形分に対して3%、光ラジカル発生剤イルガキュア907（商品名）を固形分に対して5質量%添加し、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0198】

【化33】

パーフルオロオレフィン共重合体（P-1）



【0199】

(反射防止層付透明保護膜02の作製)

膜厚80 μmのトリアセチルセルロースフィルム（TD-80UF、富士写真フィルム（株）製）上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーティングを用いて塗布した。100°Cで乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ8 μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液、低屈折率層用塗布液を3つの塗布ステーションを有するグラビアコーティングを用いて連続して塗布した。

【0200】

中屈折率層の乾燥条件は100°C、2分間とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージながら180W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量400mJ/cm²の照射量とした。硬化後の中屈折率層は屈折率1.630、膜厚67nmであった。

【0201】

高屈折率層および低屈折率層の乾燥条件はいずれも90°C、1分の後、100°C、1分とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600mW/cm²、照射量600mJ/cm²の照射量とした。

硬化後の高屈折率層は屈折率1.905、膜厚107nm、低屈折率層は屈折率1.440、膜厚85nmであった。このようにして、反射防止層付き透明保護膜02を作製した。

【0202】

(偏光板C1の作製)

反射防止層付き透明保護膜01の代わりに反射防止層付き透明保護膜02を用いた以外は実施例7と同様にして偏光板C1を作製した。

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定し、450～650nmの積分球平均反射率を求め

たところ、0.4%であった。

セルロースアセテートフィルム1の代わりにセルロースアセテートフィルム3乃至15、22、及び、セルロースアシレートフィルム17乃至19からも同様にして偏光板C3乃至C15、C22、およびC17乃至C19を作製した。

【0203】

比較例3

(偏光板Bの作製)

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1の変わりに、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルム28を用いた以外は実施例7と同様に偏光板B28を作製した。

また、セルロースアセテートフィルム29～32を用いて同様に偏光板B29～B32を作製した。

【0204】

比較例4

(偏光板Cの作製)

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1の変わりに、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルム28を用いた以外は実施例8と同様に偏光板C28を作製した。

また、セルロースアセテートフィルム29乃至32を用いて同様に偏光板C29乃至C32を作製した。

【0205】

実施例9

[偏光板の作製]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

市販のセルローストリニアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）に実施例6同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の両側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と市販のセルローストリニアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。

このようにして偏光板Dを作製した。

【0206】

実施例10

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例1作製した光学補償シートを用い、実施例6で作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表8に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

セルロースアセテートフィルム3至15、22、及び、セルロースアシレートフィルム17乃至19、22を使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

【0207】

実施例11

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対

の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例1で作製した光学補償シートを使用し、実施例7で得た偏光板を実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表8に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

セルロースアセテートフィルム3至15、22、及び、セルロースアシレートフィルム17乃至19を使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

【0208】

実施例12

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例1で作製した光学補償シートを使用し、実施例8で作製した偏光板を、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表8に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

セルロースアセテートフィルム3至15、22、及び、セルロースアシレートフィルム17乃至19を使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

【0209】

比較例5

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を表8に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

【0210】

比較例6

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、セルロースアセテートフィルム30および31を用いて比較例2で作製した偏光板を、セルロースアセテートフィルム30および31が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向も黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。結果を表8に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

【0211】

【表8】

液晶 表示装置	視野角	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例10	>80°	>80°
実施例11	>80°	>80°
実施例12	>80°	>80°
比較例5	>80°	44°
比較例6	74°	43° (セルロースアセテートフィルム30)
比較例6	73°	48° (セルロースアセテートフィルム31)

【0212】

比較例 7

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、セルロースアセテートフィルム28、及び29を用いて比較例3で作製した偏光板を、セルロースアセテートフィルム28及び29が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、セルロースアセテートフィルム28および29で作製した偏光板を使用した場合には、本発明の偏光板を用いた場合に比べて、白表示での輝度がやや劣っていた。

【0213】

比較例 8

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、セルロースアセテートフィルム28、及び29を用いて比較例4で作製した偏光板を、セルロースアセテートフィルム28及び29が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、セルロースアセテートフィルム28および29で作製した偏光板を使用した場合には、本発明の偏光板を用いた場合に比べて、白表示での輝度がやや劣っていた。

【0214】

実施例 13

<液晶セルの作製>

液晶セルは、基板間のセルギャップを $3.6\mu m$ とし、負の誘電率異方性を有する液晶材料（「MLC6608」、メルク社製）を基板間に滴下注入して封入し、基板間に液晶層を形成して作製した。液晶層のリターデーション（即ち、記液晶層の厚さd (μm) と屈折率異方性 Δn との積 $\Delta n \cdot d$ ）を300nmとした。なお、液晶材料は垂直配向するよう配向させた。

【0215】

上記の垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置の上側偏光板（観察者側）には、実施例9で作製した偏光板Dを用いた。下側偏光板（バックライト側）には実施例1で作製した光学補償シート2を使用した実施例6で作製した偏光板A2を、実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム2が液晶セル側となるように設置した。上側偏光板及び下側偏光板は粘着剤を介して液晶セルに貼りつけた。上側偏光板の透過軸が上下方向に、そして下側偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒

表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表9に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

セルロースアセテートフィルム2、16、21、23乃至27、及び、セルロースアシレートフィルム20を使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

【0216】

比較例9

実施例13において、偏光板A2の代わりに偏光板A30、A31を用いたこと以外は実施例13と同様にして、液晶表示装置を作製した。

作製した液晶表示装置を観察した結果、セルロースアセテートフィルム30および31で作製した偏光板を使用した場合には、本発明の偏光板を用いた場合に比べて、視野角が狭いことが分かる。

【0217】

【表9】

液晶 表示装置	視野角	
	透過軸方向	透過軸から45°の方向
実施例13	>80°	>80°
比較例9	65°	40° (セルロースアセテートフィルム30)
比較例9	68°	45° (セルロースアセテートフィルム31)

【0218】

実施例14

(OCB型(ペンド配向)液晶セルの作製)

TFT電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップ(二枚のガラス基板の隙間)にフッ素系液晶化合物(物性値は△n=0.16、△ε=9.3、k11=13.4 pN、k22=7.4 pN、k33=14.7 pN)を注入し、ペンド配向液晶セルを作製した。

【0219】

(光学的位相差補償フィルムの作製)

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム1を実施例6と同様に鹼化処理したフィルム上に、下記の組成の配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28m1/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸(波長632.8 nmで測定)と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

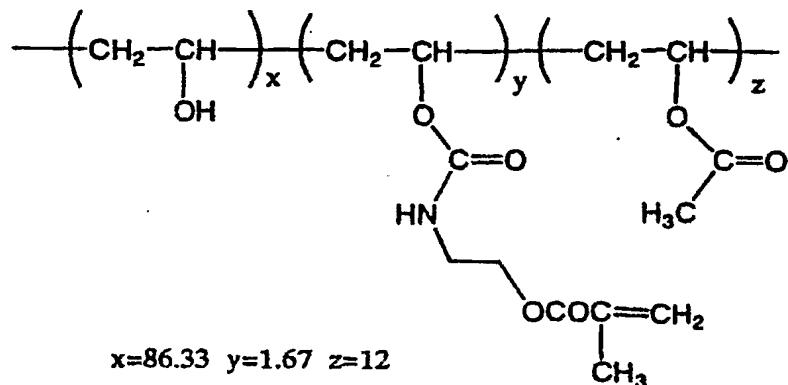
【0220】

【表10】

配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部

【0221】
【化34】



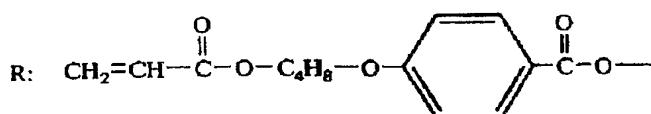
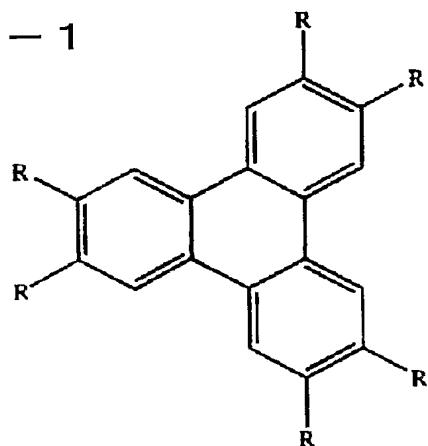
変性ポリビニルアルコール

【0222】
(光学異方性層の形成)

得られた配向膜の上に、下記のディスコティック液晶TE-1とTE-2を質量比9対1で混合してメチルエチルケトンを加え、全体として10質量%の溶液を調整した。得られた溶液をスピンドルコート法により2000 rpmで塗布を行い、145°Cまで昇温して熱処理した。その後室温まで冷却し、厚さ1.4 μmの（ディスコティック）液晶層を形成した。波長546 nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は30 nmであった。また、円盤面と支持体（セルロースアセテートフィルム）面との間の角度は平均で36°であった。このようにして光学的位相差補償フィルムを作製した。

【0223】
【化35】

TE-1



【0224】
【化36】

TE-2
エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)

【0225】

(偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、作製した光学的位相差補償フィルムのセルロースアセテートフィルム側を、セルロースアセテートフィルムの遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように、偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリニアセテートフィルム（フジタック TD 80 UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

【0226】

(液晶表示装置の作製)

得られたベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。液晶セルに 55 Hz の矩形波電圧を印加した。白表示 2 V、黒表示 5 V のノーマリー ホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM 社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの 8 段階で視野角を測定した。結果を表 1-1 に示す。

【0227】

比較例 10

市販のセルロースアセテートフィルム（富士タック TD 80、富士写真フィルム（株）製）に、実施例 1-4 と同様にして、表面処理、配向膜と液晶分子の塗設、偏光板の作製、OCB 型液晶装置の作製を行った。作製した液晶表示装置の視野角を測定した結果を表 1-1 に示す。

【0228】

(液晶表示装置の評価)

実施例 1-4、および比較例 1-0 で作製した液晶表示装置の視角特性の結果を以下の表 1-1 に示す。

【0229】

【表 1-1】

	△nd (μm)	セル厚 (μm)	視角(上下) (°)	視角(左右) (°)
実施例 1-4	1.92	12.0	+80/-80	+80/-80
比較例 10	1.12	7.0	+60/-55	+60/-60

【0230】

実施例 1-4 で作製した液晶表示装置は、比較例 1-0 で作製した液晶表示装置に比較して広視野角を得た。

また、実施例 1-4 で、実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム 1 を用いる代わりにセルロースアセテートフィルム 2 乃至 16、21 乃至 27、及びセルロースアシレート 17 乃至 20 を用いた場合にも、同様に広視野角が得られた。

【書類名】要約書

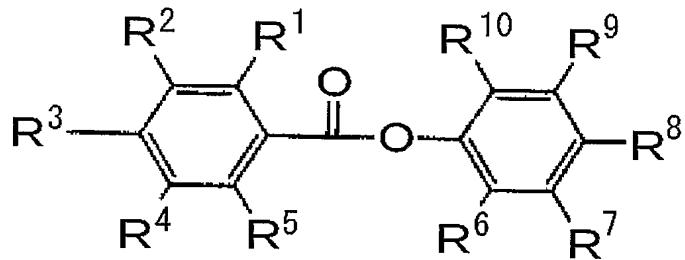
【要約】

【課題】光学性能、透明性に優れた光学補償シート、偏光板および液晶表示装置を提供する。

【解決手段】セルロースアシレート100質量部に対して、下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種を0.01乃至20質量部含み、かつ、紫外線吸収剤の少なくとも一種を0.1乃至20質量部含有する光学フィルムからなる光学補償シート、およびその光学補償シートを用いた偏光板および液晶表示装置。

【化1】

一般式(I)



(式中、R¹～R⁷、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R¹～R⁵のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。R⁸は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12シルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【選択図】なし

特願 2004-072478

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月14日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フィルム株式会社